

Über die Anwendungsmöglichkeit
der Kohn-Rostoker-Methode zur Berechnung
von Energiebandstrukturen auf Diamanthalbleiter
und einige kubische III-V-Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Klaus Mertens

aus Essen

Marburg 1967

Über die Anwendungsmöglichkeit
der Kohn-Rostoker-Methode zur Berechnung
von Energiebandstrukturen auf Diamanthalbleiter
und einige kubische III-V-Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Klaus Mertens

aus Essen

Marburg 1967



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 7. 12. 1967

Tag der mündlichen Prüfung am: 20. 12. 1967

Berichterstatter: Prof. Dr. O. Madelung

Mitberichterstatter: Prof. Dr. J. Stuke

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
2. SYMMETRIEEIGENSCHAFTEN DES DIAMANT- UND ZINKBLEND- GITTERS	
2.1 Das Diamantgitter	6
2.2 Das Zinkblendegitter	8
2.3 Die Raumgruppen der Diamant- und ZnS-Phasen	9
2.4 Charaktertafeln und Darstellungsmatrizen für einzelne Wellenvektorguppen $G(\vec{k})$	11
3. SKIZZIERUNG DER KKR-METHODE	
3.1 Allgemeine Formulierung	20
3.2 Berücksichtigung der Kristallsymmetrie	24
3.3 Die Strukturkonstanten	27
3.4 Ansätze für die Wellenfunktionen in den Punkten L, Γ , X und auf den Achsen Δ und Λ der Brillouin- Zone	29
3.5 Zu berechnende Strukturkonstanten D_{LM}	37
3.6 Bemerkung zu den Wignerkoeffizienten	38
3.7 Zur Ausführung der numerischen Berechnungen	39
3.7.1 Die Berechnung des Termes $\kappa \frac{n'_1 - n_1 L_1}{j'_1 - j_1 L_1}$	39
3.7.2 Die Berechnung der Strukturkonstanten	42
3.7.3 Die Berechnung der Säkular determinanten	43
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION DERSELBEN	
4.1 Prüfung der berechneten Ergebnisse am Experiment und an den Resultaten anderer Methoden	45

4.1.1 Die Energiebandstruktur von Germanium und Silizium	45
4.1.2 Die Energiebandstruktur von Diamant	58
4.1.3 Die Energiebandstruktur des grauen Zinns	65
4.1.4 Zusammenfassende Bemerkungen zu den KKR-Berechnungen an Ge, Si, C und α -Sn	70
4.1.5 Allgemeine Bemerkungen zur Energiebandstruktur der Zinkblendehalbleiter	72
4.1.6 Ergebnisse für die Galliumverbindungen GaAs, GaP, GaSb	74
4.1.7 Ergebnisse für AlP	78
4.1.8 Ergebnisse für die Indiumverbindungen InSb, InP, InAs	80
5. DIE BINDUNGSVERHÄLTNISSE IN DEN DIAMANT- UND ZINK- BLENDE-HALBLEITERN	
5.1.1 Homöopolare, heteropolare, neutrale Bindung	88
5.1.2 Die Abschätzungen von Coulsen, Redei und Stocker	90
5.1.3 Die Abschätzungen von Folberth	92
6. DISKUSSION	
6.1 Vergleich der Ergebnisse für die verschiedenen Diamant- und Zinkblendehalbleiter	96
6.2 Der Potentialansatz in den OPW-, PSP- und KKR-Methoden	98
6.3 Systematik der KKR-Ergebnisse und Anwendungsreich der KKR-Methode	100
LITERATURVERZEICHNIS	107

1. EINLEITUNG

Die kubischen Elementhalbleiter der IV. Gruppe des Periodensystems und die ihnen verwandten Gruppen der halbleitenden III-V- und II-VI-Verbindungen stehen seit langem im Mittelpunkt des experimentellen und theoretischen Interesses. In den letzten Jahren wurden für die meisten von ihnen zum Teil mehrere Bändermodelle berechnet, die zum Ziele hatten, die Fülle der experimentellen - vor allem optischen Messungen entnommenen - Daten zu erklären. Die Methoden, die bei diesen Rechnungen benutzt wurden, sind in drei Gruppen aufzuteilen, die hier nur durch ihre wesentlichen Repräsentanten charakterisiert werden sollen.

Die OPW-Berechnungen von Herman und Mitarbeitern [8, 9], die mittlerweile fast alle Halbleiter der oben genannten Gruppen erfassen, bemühen sich, auf der Grundlage einer selbstkonsistenten Theorie Bandstrukturen zu berechnen. Das Kristallpotential wird erst im Zuge der Berechnungen angenähert. Daß schließlich in einigen Fällen doch noch empirische Anpassungen vorgenommen werden müssen, liegt an der Benutzung der Slaterschen Näherung für das Austauschpotential und an einigen charakteristischen Vernachlässigungen der OPW-Methode.

Die Pseudopotentialberechnungen von C+B [10] benutzen experimentell bestimmte Energieabstände, um einige Fourierkoeffizienten (Formfaktoren) des Pseudopotentials anzupassen, damit die Bandstrukturberechnung eben diese Energieabstände reproduziert. Die absolute Zahl der Anpaßparameter ist damit zwar recht hoch (3 bei Diamantstrukturen, 6 bei Zinkblendestrukturen), aber da z.B. die Formfaktoren einer Substanz in verschiedenen Verbindungen oder auch die symmetrischen Formfaktoren isoelektronischer Verbindungen (Ge + GaAs + InSe) gleich

sind, ist die Zahl der freien Anpaßparameter relativ gering [C+B]. KKR- (Korringa-Kohn-Rostoker-Methode der Greenschen Funktion [1]) und APW- (Augmented plane wave) Rechnungen gehen von einem adhoc Potential aus. In beiden Fällen ist der Potentialansatz auf die muffin-tin Form beschränkt; das Potential ist innerhalb nicht überlappender Kugeln um die Gitteratome herum kugelsymmetrisch, außerhalb konstant. Der Wert des konstanten Außenraumpotentials wurde bisher meistens als freier Anpaßparameter angesehen. Im Gegensatz zur OPW- und PSP-Methode bieten die APW- und KKR-Methode die Möglichkeit der exakten Lösung eines, allerdings eingeschränkten, Problems. Wenn man Konvergenz der maschinell berechneten Lösungen voraussetzt, heißt das: die einzige, allerdings einschneidende Näherung der KKR- und APW-Methode ist die Annahme eines muffin tin Potentials; die dann folgenden Rechnungen sind mathematisch und physikalisch näherungsfrei. Die Näherungen der OPW- und PSP-Methode sind bezüglich des Potentials weniger einschneidend, dafür werden im Laufe der Rechnungen mehrere mathematische und physikalische Näherungen gemacht, deren Auswirkungen auf die resultierende Bandstruktur nicht leicht zu durchschauen sind.

Nach den erstaunlichen Erfolgen der Pseudopotential-Methode und den guten Ergebnissen, die Hermans OPW-Rechnungen [8, 9] für IV-IV, III-V und II-VI Halbleiter lieferten, schien es deshalb interessant, auch KKR-Rechnungen für eine ganze Gruppe dieser Stoffe durchzuführen. Ein Vergleich mit dem Experiment und den vorliegenden Bandstrukturen soll dazu dienen, festzustellen, wie groß die Wirkung der muffin-tin Näherung ist, wo die Vorzüge der KKR-Methode liegen, die aus ihrer Exaktheit herrühren (Beispielsweise können die Zustände der d-Elektronen von PSP nicht erfaßt werden.) und wo möglicherweise die KKR-Methode in ihrer derzeitigen Form versagt. Die ausgezeichneten Ergebnisse von Bandstrukturberechnungen an Metallen [2,3, 4] mit Hilfe der KKR-Methode lassen hier keine Rückschlüsse zu, da bei Metallen nur etwa 20% der Einheitszelle mit einem

konstanten Potential beschrieben werden müssen und die kugelsymmetrische Näherung in den restlichen 80% der Einheitszelle wegen der hohen Koordinationszahl recht gut ist. In den betrachteten Halbleitern muß in etwa 75% der Einheitszelle ein konstantes Potential angenommen werden. Dies und die Forderung der Kugelsymmetrie der nichtüberlappenden Teile des Potentials scheinen schlechte Voraussetzungen zur Beschreibung einer kovalenten Bindung zu sein. In der Dissertation von Eckelt [6, 7] wird gezeigt, daß im Falle der II-VI-Halbleiter, bei denen ein starker ionischer Bindungsanteil vorliegt, KKR-Rechnungen ausgezeichnete Resultate liefern. Die vorliegende Arbeit ist der Untersuchung der IV-IV-Elementhalbleiter und der III-V-Verbindungen mit Hilfe der KKR-Methode gewidmet.

2. SYMMETRIEEIGENSCHAFTEN DES DIAMANT- UND ZINKBLENDEGITTERS

2.1 Das Diamantgitter

Dieser Gittertyp, dem neben dem C (Diamant) auch die Halbleiter Si, Ge und α -Sn angehören, ist kubisch flächenzentriert und besteht aus zwei kubisch flächenzentrierten Untergittern. Diese Untergitter besitzen gleiche Gitterteilchen, sind parallel zueinander orientiert, und um den Vektor $\vec{\tau} = \frac{a}{4}(1,1,1)$, wobei a die Gitterkonstante bedeutet, gegeneinander verschoben. Jedes Gitterteilchen ist tetraedrisch von vier nächsten Nachbarn umgeben. Die primitiven Translationsvektoren, die das Gitter aufbauen, sind:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(0,1,1) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(1,0,1) \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(1,1,0)\end{aligned}\tag{2.1}$$

Für unsere Berechnungen verwenden wir nicht die durch (2.1) aufgespannte Zelle, sondern die Wigner-Seitz-Zelle als Elementarzelle. Im Falle des Diamantgitters bildet sie ein reguläres Rhombendodekaeder (Fig. 2.1).

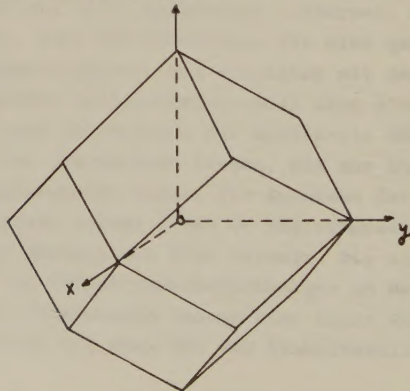


Fig. 2.1 Die Wigner-Seitz-Zelle im Ortsraum des Diamant- und Zinkblende-Gitters

Die Wigner-Seitz-Zelle hat gegenüber der durch (2.1) aufgespannten Elementarzelle den Vorteil, daß sie die volle Symmetrie des Kristalls besitzt. Als Volumen Ω_0 der Elementarzelle ergibt sich:

$$\Omega_0 = \frac{a^3}{8} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} = \frac{a^3}{4} \quad (2.2)$$

Als Basis des reziproken Gitters erhalten wir:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1) \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Von (2.3) wird ein raumzentriertes kubisches Gitter aufgespannt. Analog zur WS-Zelle ergibt sich im reziproken Gitter als Elementarzelle, die die volle Gittersymmetrie besitzt, die Brillouin-Zone. Sie stellt ein gekapptes Oktaeder dar (Fig. 2.2).

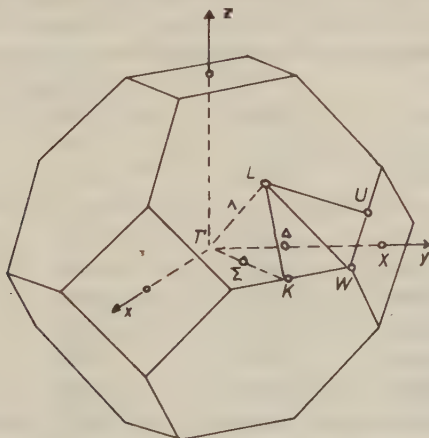


Fig. 2.2 Die 1. Brillouin-Zone für das Diamant- und Zinkblendegitter

2.2 Das Zinkblendegitter

Das Zinkblendegitter unterscheidet sich vom Diamantgitter im Aufbau nur dadurch, daß jedes der beiden fcc-Untergitter im Falle der ZnS-Phase aus verschiedenen Gitterbausteinen besteht. Das findet seinen Niederschlag z.B. in den Symmetrieeigenschaften des Gitters.

In Tab. 2.1 wurden die Gitterkonstanten (a) der von uns untersuchten Gitter und der Abstand (d) der beiden Atome in der Elementarzelle voneinander in Bohrschen Radien (r_B) eingetragen. Die Bindung wird im Falle der Diamanthalbleiter durch die zwei s- und zwei p-Elektronen der äußersten Schale und im Falle der III-V-Verbindungen durch die zwei s- und das eine p-Elektron von A^{III} und die zwei s- und drei p-Elektronen von B^V bewirkt. (z.B. Ge: (Ar) $4s^2 4p^2$, InP: $\begin{matrix} \text{In: } (Kr) 5s^2 5p \\ \text{P: } (Ne) 3s^2 3p^3 \end{matrix}$)

Sie ist entweder eine Valenzbindung (C, Si, Ge, α -Sn) oder eine gemischte covalente-ionische Bindung ($A^{III}B^V$).

	$a(r_B)$	$d(r_B)$
C	6.72	2.91
Si	10.26	4.44
Ge	10.68	4.62
α -Sn	12.26	5.31
GaSb	11.56	5.01
GaP	10.28	4.45
GaAs	10.67	4.62
AlP	10.30	4.46
InSb	12.24	5.30
InP	11.09	4.80
InAs	11.41	4.94

Tab. 2.1 Gitterkonstanten a und Abstand d der beiden Atome in der Einheitszelle voneinander (in Bohrschen Radien r_B)

2.3 Die Raumgruppen der Diamant- und ZnS-Phasen

Die Raumgruppe des Diamant ist O_h^7 . Sie besteht aus allen Symmetrieeoperationen, die das C-Gitter invariant lassen. Die Punktgruppe des Diamant ist O_h . Sie enthält 48 Elemente. O_h^7 ist eine nichtsymorphe Gruppe, da die volle Punktgruppe O_h nicht in ihr als Untergruppe enthalten ist. Viele Elemente von O_h sind in O_h^7 nur in Verbindung mit einer nichtprimitiven Translation $\vec{t} = (\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ enthalten.

Im Gegensatz dazu ist die Raumgruppe T_d^2 der ZnS-Struktur symmorph. Die Punktgruppe T_d , bestehend aus 24 Elementen, ist eine Untergruppe von O_h . Wegen des Aufbaues des ZnS-Gitters aus verschiedenen Bausteinen ist die Inversion am Punkt $(\frac{a}{8}, \frac{a}{8}, \frac{a}{8})$ kein Symmetrieelement des Gitters mehr. Neben dieser Inversion fallen in T_d^2 alle Elemente von O_h^7 weg, die mit einer nichtprimitiven Translation verbunden sind.

Tab. 2.2 zeigt die charakteristischen Elemente von T_d^2 nebst ihrer Wirkung auf die Koordinaten (x, y, z) eines Gitterpunktes. Die entsprechenden Elemente von O_h^7 erhält man durch Hinzufügen der aus den 24 Elementen von Tab. 2.2 durch Multiplikation mit $\{i | \vec{t}\}$ erhaltenen Elemente. Im Gegensatz zu den charakteristischen Elementen von T_d^2 bilden die 48 Elemente von O_h^7 für sich keine Gruppe. So ist z.B.

$$\begin{aligned} \{i \sigma_{2x} | \vec{t}^2\}^2 &= \left(x, \frac{a}{2} + y, \frac{a}{2} + z \right) \\ &= \left(x, y, z \right) + \left(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right) \\ &= \left(x, y, z \right) + \vec{a}_1 \end{aligned}$$

d.h. $\{i \sigma_{2x} | \vec{t}\}^2$ bedeutet eine primitive Translation $\vec{a}_1$. Dieses Element ist in den charakteristischen Elementen von O_h^7 nicht enthalten.

Diese Tatsache bereitet Schwierigkeiten beim Aufstellen der Charaktertafeln [13] für das Diamantgitter.

Symbol	$(x', y', z') = (\alpha/\sqrt{2}) (x, y, z)$		
$\{\varepsilon 10\}$	x	y	z
$\{\delta_{2x} 10\}$	x	-y	-z
$\{\delta_{2y} 10\}$	-x	y	-z
$\{\delta_{2z} 10\}$	-x	-y	z
$\{\delta_{3xy} z 10\}$	y	z	x
$\{\delta_{3\bar{x}y} z 10\}$	-z	-x	y
$\{\delta_{3y} z x 10\}$	z	-x	-y
$\{\delta_{3x} y \bar{z} 10\}$	-z	x	-y
$\{\delta_{3x} \bar{y} z 10\}$	y	-z	-x
$\{\delta_{3x} y \bar{z} 10\}$	-y	-z	x
$\{\delta_{3x} \bar{y} \bar{z} 10\}$	-y	z	-x
$\{\delta_{3x} y \bar{z} 10\}$	z	x	y
$\{\rho_{xy} 10\}$	-y	-x	z
$\{\rho_{xz} 10\}$	-z	y	-x
$\{\rho_{yz} 10\}$	x	-z	-y
$\{\rho_{\bar{x}y} 10\}$	y	x	z
$\{\rho_{\bar{x}y} 10\}$	z	y	x
$\{\rho_{\bar{y}z} 10\}$	x	z	y
$\{\sigma_{4x} 10\}$	-x	z	-y
$\{\sigma_{4\bar{x}} 10\}$	-x	-z	y
$\{\sigma_{4y} 10\}$	-z	-y	x
$\{\sigma_{4\bar{y}} 10\}$	-z	-y	x
$\{\sigma_{4z} 10\}$	y	-x	-z
$\{\sigma_{4\bar{z}} 10\}$	-y	x	-z

Tab. 2.2 Charakteristische Elemente von T_d^2

2.4 Charaktertafeln und Darstellungsmatrizen für einzelne Wellenvektorgruppen $G(\vec{k})$

Bei allen Methoden zur Bandstrukturberechnung - OPW, APW, PSP, KKR etc. - wird schon beim Ansatz für die Wellenfunktion die Symmetrie des untersuchten Gitters berücksichtigt. Deshalb werden die Funktionen, die im Variationsverfahren der KKR-Methode (Kap. 3) verwendet werden, so gewählt, daß sie sich für einen festen Wellenvektor $\vec{k}$ nach den einzelnen irreduziblen Darstellungen der entsprechenden Wellenvektorgruppe $G(k)$ transformieren. Die Energieeigenwerte, die in einem Punkt der Brillouin-Zone angenähert werden, können dann nach den einzelnen irreduziblen Darstellungen von $G(\vec{k})$ klassifiziert werden. Ferner wird der Aufwand der numerischen Berechnungen durch die Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften des Gitters erheblich herabgemindert. Näheres dazu findet sich bei Sandrock und Treusch (14, 15).

Tab. 2.3 zeigt die charakteristischen Symmetrieelemente zu einzelnen k -Vektoren der B.Z. im Falle O_h^7 und T_d^2 . Die Elemente von T_d^2 sind unterstrichen.

In den Tab. (2.4 - 2.9) folgen die Charaktertafeln und Darstellungsmatrizen der charakteristischen Elemente für einzelne $\vec{k}$ -Vektoren. Zu deren Berechnung wird auf Treusch (16) und Döring und Zehler (13) verwiesen.

Tab. 2.3 Die Symmetrieeoperationen für einzelne $\vec{k}$ -Vektoren

	Komponenten von $\vec{k}$ $k_x \quad k_y \quad k_z$			Symmetrieeoperationen, die $\vec{k}$ invariant lassen
T	0	0	0	alle 48 Elemente von O_h für T_d : alle 24 Elemente von T_d
X	0	0	$\frac{2\pi}{a}$	$\{E, \delta_{2x}, \delta_{2y}, \delta_{2z}, P_{xy}, P_{yz}, G_x, G_y, G_z\}$ + deren Produkte mit $\{i \tau\}$
L	$\frac{\pi}{a}$	$\frac{\pi}{a}$	$\frac{\pi}{a}$	$\{E, \delta_{2x}\bar{y}, \delta_{2xy}\bar{z}, P_{xy}, P_{yz}, P_{xz} 0\}$ + deren Produkte mit $\{i \tau\}$
Δ	0	0	k_z	$\{E, \delta_{2z}, P_{xy}, P_{yz} 0\}$ $\{P_x, P_y, \delta_{2x}, \delta_{2y} \tau\}$
Λ	α	α	α $0 \leq \alpha < \frac{\pi}{a}$	$\{E, \delta_{2x}\bar{y}\bar{z}, \delta_{2xyz}, P_{xy}, P_{yz}, P_{xz} 0\}$

	$\{\varepsilon 0\}$	$\{\delta_{2x} 0\}$	$\{\delta_{2y} 0\}$	$\{\delta_{2z} 0\}$	$\{\delta_{3xy} 0\}$	$\{\delta_{3x\bar{y}} 0\}$	$\{\delta_{3y\bar{x}} 0\}$	$\{\delta_{3\bar{x}\bar{y}} 0\}$	$\{\delta_{3x\bar{y}} 0\}$	$\{\delta_{3\bar{x}y} 0\}$	$\{\delta_{3xy\bar{z}} 0\}$
T_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
T_2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
T_{12}	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$
$\chi(T_{12})$	2	2	2	2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
T'_{15}	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$\chi(T'_{15})$	3	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0
T'_{25}	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$\chi(T'_{25})$	3	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0

Tab. 2.4 Charaktertafel und Darstellungsmatrizen der charakteristischen Elemente von T_d^2

	$\{\bar{5}_{4X} 10\}$	$\{\bar{5}_{4Y} 10\}$	$\{\bar{5}_{4V} 10\}$	$\{\bar{5}_{4V'} 10\}$	$\{\bar{5}_{4V''} 10\}$	$\{\bar{5}_{4Z} 10\}$	$\{\bar{5}_{4Z'} 10\}$	$\{\bar{5}_{4Z''} 10\}$	$\{\bar{5}_{4Z'''} 10\}$	$\{\bar{5}_{4Z'''} 10\}$	$\{\bar{5}_{4Z'''} 10\}$
T_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
T_2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
T_{12}	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$
$\chi(T_{12})$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T_{15}'	$\begin{pmatrix} +1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & +1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$\chi(T_{15}')$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
T_{25}'	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$\chi(T_{25}')$	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1

Fortsetzung Tab. 2.4

Bemerkungen zu Tab. 2.4

In Tab. 2.4 wurden die Matrixelemente und Charaktere der Elemente von T_d für $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_{12}, \Gamma_{25}^i$ und Γ_{15}^i eingetragen. Bei O_h kommen die aus diesen Elementen durch Multiplikation mit $\{i|\vec{r}\}$ entstehenden Symmetrieelemente hinzu. Für die Darstellungen $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_{12}, \Gamma_{25}^i$ und Γ_{15}^i sind diese Matrixelemente und Charaktere identisch mit den entsprechenden aus T_d . In T haben wir im Falle von O_h zehn irreduzible Darstellungen $\Gamma_1, \Gamma_1^i, \Gamma_2, \Gamma_2^i, \Gamma_{12}, \Gamma_{12}^i, \Gamma_{15}, \Gamma_{15}^i, \Gamma_{25}$ und Γ_{25}^i . Für $\Gamma_1^i, \Gamma_2^i, \Gamma_{12}^i, \Gamma_{15}$ und Γ_{25} sind die Matrixelemente und Charaktere für die 24 Operationen $\in T_d$ identisch mit $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_{12}, \Gamma_{25}^i$ und Γ_{15}^i , während für die 24 zusätzlichen Elemente aus O_h die Matrixelemente und Charaktere von $\overline{\Gamma}_1, \overline{\Gamma}_2, \overline{\Gamma}_{12}, \overline{\Gamma}_{15}$ und $\overline{\Gamma}_{25}$ gleich dem Negativen von $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_{12}, \Gamma_{25}^i$ und Γ_{15}^i sind.

Im Falle von T_d werden die irreduziblen Darstellungen, die in Tab. 2.4 eingetragen sind, mit $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_{12}, \Gamma_{15}$ und Γ_{25} bezeichnet.

Tab. 2.5 Matrixelemente und Charaktere für Δ -Achse im Falle des Diamantgitters

$$\Delta = \frac{2\pi}{a}(0,0,k_z), \quad 0 < k_z < 1 \quad G(\vec{k}) = C_{4v}$$

	$\epsilon 0$	$\delta_{2z} 0$	$p_{xy} 0$	$p_{xy} 0$	$\delta_{4z} z^2$	$\delta_{4z}^i z^2$	$p_y z^2$	$p_x z^2$
Δ_1	1	1	1	1	α	α	α	α
Δ_2	1	1	-1	-1	$-\alpha$	$-\alpha$	α	α
Δ_1^i	1	1	-1	-1	α	α	$-\alpha$	$-\alpha$
Δ_2^i	1	1	1	1	$-\alpha$	$-\alpha$	$-\alpha$	$-\alpha$
Δ_5	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -\alpha \\ \alpha & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \alpha \\ -\alpha & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & -\alpha \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\alpha & 0 \\ 0 & \alpha \end{pmatrix}$
$X(\Delta_i)$	2	-2	0	0	0	0	0	0

$$\alpha = e^{-i k_z a/4}$$

Tab. 2.6 Charaktertafel für den Punkt $X = \frac{2\pi}{a}(0,0,1)$
im Falle O_h^7

	$\{\varepsilon 0\}$	$\{\sigma_{2z} 0\}$	$\{\sigma_{2x}, \sigma_{2y} 0\}$	$\{R_x, R_y 0\}$	$\{G_{xz}, G_{yz} 0\}$
X_1	2	2	0	2	0
X_3	2	-2	0	0	0
X_2	2	2	0	-2	0
X_4	2	-2	0	0	0

	$\{i \vec{z}\}$	$\{P_z \vec{z}\}$	$\{\sigma_{2xy} \vec{z}\}$	$\{R_x, R_y \vec{z}\}$	$\{G_{xz}, G_{yz} \vec{z}\}$
X_1	0	0	0	0	0
X_3	0	0	± 2	0	0
X_2	0	0	0	0	0
X_4	0	0	∓ 2	0	0

Bem. zu Tab. 2.6

Die charakteristischen Elemente für den Punkt X bilden im Falle O_h^7 keine Gruppe. Daher treten hier nur zweidimensionale Darstellungen auf.

Tab. 2.7 Matricelemente und Charaktere für L und

im Falle O_h^7 und T_d^2

$$\Lambda = \frac{2\pi}{a}(k_x, k_x, k_x), \quad 0 < k_x < 1/2; \quad L = \frac{2\pi}{a}(1/2, 1/2, 1/2)$$

$$G(\vec{k}) = C_{3v}$$

	$\{\varepsilon 0\}$	$\{\delta_{\bar{x}\bar{y}\bar{z}} 0\}$	$\{\delta_{xyz} 0\}$	$\{\rho_{\bar{x}y} 0\}$	$\{\rho_{\bar{y}z} 0\}$	$\{\rho_{\bar{z}y} 0\}$
$L_1(\Lambda_1)$	1	1	1	1	1	1
$L_2(\Lambda_2)$	1	1	1	-1	-1	-1
$L_3(\Lambda_3)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$
$\chi(L, \Lambda_3)$	2	-1	-1	0	0	0

Im Falle T_d^2 bilden die charakteristischen Elemente für den Punkt X eine Gruppe.

Tab. 2.8 Matricelemente und Charaktere in X für T_d^2

$$G(\vec{k}) = D_{2d}$$

	$\{\varepsilon 0\}$	$\{\delta_{2x} 0\}$	$\{\delta_{2y} 0\}$	$\{\delta_{2z} 0\}$	$\{\sigma_{yz} 0\}$	$\{\sigma_{xz} 0\}$	$\{\rho_{\bar{x}y}, \rho_{xy} 0\}$
X_1	1	1	1	1	1	1	1
X_2	1	1	1	1	-1	-1	-1
X_3	1	-1	-1	1	-1	-1	1
X_4	1	-1	-1	1	1	1	-1
X_5	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \mp 1 \\ \mp 1 & 0 \end{pmatrix}$
$\chi(X_5)$	2	0	0	-2	0	0	0

Tab. 2.9 Matricelemente und Charaktere auf Γ -Achse für T_d^2
 $G(k) = C_{2v}$

	$\{\epsilon_{10}\}$	$\{\delta_{22} 10\}$	$\{p_{xy} 10\}$	$\{s_{xy} 10\}$
Δ_1	1	1	1	1
Δ_2	1	1	-1	-1
Δ_3	1	-1	1	-1
Δ_4	1	-1	-1	1

Verträglichkeitsrelationen

Beim Übergang von Punkten (oder Linien) hoher Symmetrie zu Linien (oder Flächen) niedrigerer Symmetrie müssen bestimmte Verträglichkeitsrelationen erfüllt sein zwischen den irreduziblen Darstellungen von $G(k)$ in den Punkten (oder Linien) hoher Symmetrie und denen von $G(k)$ auf Linien (oder Flächen) niedriger Symmetrie.

Tab. 2.10 gibt die Verträglichkeitsrelationen für die Diamant- und Tab. 2.11 die für die ZnS-Gitter wieder.

Tab. 2.10 Verträglichkeitsrelationen für O_h^7

T	T_1	T_2	T_1'	T_2'	T_{12}	T_{12}'	T_{15}	T_{15}'	T_{25}	T_{25}'
Δ	Δ_1	Δ_2	Δ_1'	Δ_2'	Δ_1, Δ_2	Δ_1', Δ_2'	Δ_1, Δ_5	Δ_1', Δ_5'	Δ_2, Δ_5	Δ_2', Δ_5'
Λ	Λ_1	Λ_2	Λ_2	Λ_1	Λ_3	Λ_3	Λ_1, Λ_3	Λ_2, Λ_3	Λ_2, Λ_3	Λ_1, Λ_3
Σ	Σ_1	Σ_4	Σ_2	Σ_3	Σ_1, Σ_4	Σ_2, Σ_3	$\Sigma_1, \Sigma_5, \Sigma_4$	$\Sigma_2, \Sigma_3, \Sigma_4$	$\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_4$	$\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3$
X	X_1	X_2	X_3	X_4						
Δ	Δ_1, Δ_2'	Δ_1', Δ_2	Δ_5	Δ_5						

Tab. 2.11 Verträglichkeitsrelationen für T_d^2

T	T_1	T_2	T_{12}	T_{15}	T_{25}
Δ	Δ_1	Δ_2	Δ_1, Δ_2	$\Delta_1, \Delta_3 + \Delta_4$	$\Delta_2, \Delta_3 + \Delta_4$
Λ	Λ_1	Λ_2	Λ_3	Λ_1, Λ_3	Λ_2, Λ_3
Σ	Σ_1	Σ_2	Σ_1, Σ_2	$2\Sigma_1, \Sigma_2$	$\Sigma_1, 2\Sigma_2$
X	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
Δ	Δ_1	Δ_2	Δ_1	Δ_2	$\Delta_3 + \Delta_4$

Aus den Symmetrieeigenschaften der Kristalle kann gefolgert werden, daß die Energiebänder beim Diamantgitter in Γ für alle Darstellungen in X für die Darstellung X_4 und X_3 in Richtung der Δ -Achse und in L für alle Darstellungen waagerechte Tangenten besitzen. Im Falle des Zinkblendegitters müssen die Energiebänder in Γ , X, L für alle Darstellungen mit waagerechter Tangente einmünden .

Beim Übergang von Diamantgitter zum Zinkblendegitter gelten für die Darstellungen von $G(\vec{k})$ die Verträglichkeitsrelationen von Tab. 2.12.

Tab. 2.12 Verträglichkeitsrelationen beim Übergang von T_d^2 zu O_h^7

T_d^2	O_h^7
T_1	T_1 od. T_2'
T_2	T_2 od. T_1'
T_{12}	T_{12} od. T_{12}'
T_{15}	T_{15} od. T_{25}'
T_{25}	T_{25} od. T_{15}'
Δ_1	Δ_1 od. Δ_2'
Δ_2	Δ_2 od. Δ_1'
Δ_3 }	Δ_5
Δ_4 }	
Λ_1	Λ_1
Λ_2	Λ_2
Λ_3	Λ_3
X_1 }	X_1
X_3 }	
X_2 }	X_2
X_4 }	
X_5	X_3 od. X_4

3. SKIZZIERUNG DER KKR-METHODE

3.1 Allgemeine Formulierung

Es soll in diesem Kapitel die KKR-Methode nur insoweit skizziert werden, wie es zum Verständnis der späteren Berechnungen unerlässlich ist. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methode findet sich bei Kohn und Rostoker [1], Ham und Segall [18] und insbesondere bei Sandrock und Treusch [5, 14, 15].

Zu lösen ist die Einteilchenschrodingergleichung

$$\left\{ -\nabla^2 + V(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (3.1)$$

mit dem gitterperiodischen Potential

$$V(\vec{r} + \vec{R}_n) = V(\vec{r}) \quad (3.2)$$

In (3.1) sind E in Rydberg und r in Bohrschen Radien r_B angegeben.

Aus (3.2) folgt für $\psi(\vec{r})$ die Blochbedingung

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \psi(\vec{r}) \quad (3.3)$$

wobei $\vec{k}$ den Ausbreitungsvektor und $\vec{R}_n$ einen Gittertranslationsvektor bedeuten.

Nach Kohn und Rostoker [1] kann (3.1) in eine Integralgleichung

$$\psi(\vec{r}) = \int_{\Omega_0} G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (3.4)$$

mit der Greenschen Funktion:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{\Omega_0} \sum_{\vec{k}} \frac{e^{i(\vec{k}_0 + \vec{k})(\vec{r} - \vec{r}')}}{E - (\vec{k}_0 + \vec{k})^2} \quad (3.5)$$

als Integralkern umgeformt werden.

Ω_0 und $\vec{k}_n$ bezeichnen das Volumen der Einheitszelle bzw. die Gittertranslationsvektoren des reziproken Gitters. Die Integralgleichung (3.4) kann auf ein Variationsprinzip zurückgeführt werden:

$$\delta \left(\int_{\Omega_0} d\vec{r} \psi^*(\vec{r}) V(\vec{r}) \times \left[\psi(\vec{r}) - \int_{\Omega_0} G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\vec{r}' \right] \right) \quad (3.6)$$

Um die in (3.6) vorkommenden Integrationen ausführen zu können, wird das Potential $V(\vec{r})$ durch einen "muffin-tin" Ansatz angenähert

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r_j) & \text{für } r_j = |\vec{r} - \vec{r}_j| = \rho_j \\ \text{const.} = V_0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.7)$$

d.h. das Potential $V(\vec{r})$ wird innerhalb einer kugelförmigen Umgebung eines jeden Atoms in der Einheitszelle als kugelsymmetrisch und außerhalb als konstant angenommen. Die Potentialkugeln dürfen nicht überlappen.

Unter der Voraussetzung (3.7) kann die Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$ innerhalb der Kugeln in einen Radial- und Winkelanteil aufgespalten werden. Wir setzen an für $r_j \leq \rho_j$:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} C_{lm}^{(j)} R_l(r_j) Y_{lm}(\vec{r}_j) \quad (3.8)$$

$R_1(r)$ befriedigt die radiale Schroedingergleichung

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] R_l(r) = 0 \quad (3.9)$$

Mit $\vec{r}_j = \vec{r} - \vec{r}_j$ und $\vec{r}'_j = \vec{r}' - \vec{r}_j$, kann Gleichung (3.5) geschrieben werden:

$$G^{jj'}(\vec{r}_j, \vec{r}'_j) = -\frac{1}{\Omega_0} \sum_m \frac{\exp[i(\vec{k}_m + \vec{k})(\vec{r}_j - \vec{r}'_j)] \exp[i(\vec{k}_m + \vec{k})(\vec{r}_j - \vec{r}'_j)]}{(\vec{k}_m + \vec{k})^2 - E} \quad (3.10)$$

Dabei bedeuten die $\vec{r}_j$ die Positionsvektoren der einzelnen Atome in der Einheitszelle.

Nach KR [1] erhalten wir für $G^{jj'}(\vec{r}_j, \vec{r}'_j)$ folgende Reihenentwicklung:

$$G^{jj'}(\vec{r}_j, \vec{r}'_j) = \sum_{l,m} \sum_{l',m'} \left\{ A_{l'm'}^{jj'} j_l(x_{r_j}) j_{l'}(x_{r'_j}) + x \delta_{l'l} \delta_{m'm} j_{l,j} j_{l,j'} \right\} Y_{lm}(\vec{r}_j) Y_{l'm'}^*(\vec{r}'_j) \quad (3.11)$$

Die Gleichungen (3.11) und (3.8) werden in (3.6) eingesetzt, wobei in (3.8) die Summation über l nach einem endlichen $\bar{l}$ abgebrochen wird. Es ergibt sich ein lineares Gleichungssystem für die C_{lm}^j , das unter der Bedingung

$$\det \left(A_{l'm'}^{jj'} + x \delta_{l'l} \delta_{m'm} \frac{n_e'(x r) - n_e \mathcal{L}_e^j(r)}{j_l'(x r) - j_l \mathcal{L}_e^j(r)} \Big|_{r=r_j} \right) = 0 \quad (3.12)$$

mit

$$\mathcal{L}_e^j = \frac{1}{R_e(r_j)} \frac{dR_e(r_j)}{dr} \Big|_{r_j=r_j}$$

lösbar ist.

Dabei bedeuten

$$\alpha = \sqrt{E}$$

$\mathcal{L}_1^j$ die logarithmische Ableitung der Radiallösung an der Oberfläche der Kugeln, die die einzelnen Atome umgeben und innerhalb derer das Potential radialsymmetrisch angenommen wurde.

$n_1(r)$ und $j_1(xr)$ die Neuman- und sphärischen Besselfunktionen.

Die Lösung von (3.12) ergibt den gesuchten Zusammenhang $E=E(\vec{k})$ zwischen der Energie E und dem Wellenvektor $\vec{k}$.

An der Form von Gleichung (3.12) wird ein Vorteil der KKR-Methode deutlich. Die $A_{lm'l'm}^{jj'}$ sind nicht vom Potential abhängig, sondern nur von der Gitterstruktur, der Energie und dem Wellenvektor. Die Potentialabhängigkeit steckt nur in der Radiallösung $R_l(r)$; diese wiederum ist unabhängig von der Gitterstruktur und vom Wellenvektor. Wie bei Treusch [15] gezeigt wurde, sind die $A_{lm'l'm}^{jj'}$ nur für $E > 0$ hermitisch.

Es ist zweckmäßig, die $A_{lm'l'm}^{jj'}$ durch die sog. Strukturkonstanten $D_{LM}^{jj'}$ auszu drücken.

Die Greensche Funktion (3.10) hängt nur vom Argument $\vec{r}_j - \vec{r}_j' = \vec{R}_{jj'}$ ab. Es gilt eine zu (3.11) gleichwertige Entwicklung von $G(\vec{R}_{jj'})$ [14, 15]:

$$G^{jj'}(\vec{R}_{jj'}) = \sum_{LM} D_{LM}^{jj'} j_L(\alpha R_{jj'}) Y_{LM}(\vec{R}_{jj'}) - \delta_{jj'} \frac{\cos(\alpha R_{jj'})}{4\pi R_{jj'}} \quad (3.13)$$

Durch den Vergleich von (3.13) und (3.11) erhält man

$$A_{lm}^{jj'} = 4\pi i^{l-l'} \sum_{LM} i^{-L} D_{LM}^{jj'} C_{LM} e_{lm} e'_{m'} \quad (3.14)$$

mit

$$C_{LM} e_{lm} e'_{m'} = \int_{\Omega_0} Y_{Ll}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) Y'_{l'm'}(\vec{r})$$

Diese Wigner-Koeffizienten $C_{LMlm'l'm'}$ findet man in anderer Normierung tabelliert vor [19]. Es gelten folgende Auswahlregeln:

- 1.) $C_{LMlm'l'm'} = 0$ für $M \neq m-m'$ (3.15)
- 2.) $L = |l-l'|, |l-l'| + 2, \dots, |l+l'|$

In (3.14) manifestiert sich die Gitterstruktur in den Strukturkonstanten $D_{LM}^{jj'}$. Ein expliziter Ausdruck für $D_{LM}^{jj'}$ wird in Abschnitt 3.3 angegeben.

3.2 Berücksichtigung der Kristallsymmetrie

Wie schon in Kap. 2 erwähnt, ist es zweckmäßig, schon beim Ansatz für die Wellenfunktionen (3.8) für deren richtiges Symmetrieverhalten zu sorgen. Dazu werden solche Linearkombinationen

$$y_{lm}(\vec{r}) = \sum_m \alpha_{lm}^{(u)} Y_{lm}(\vec{r}) \quad (3.16)$$

verwendet, die sich bei Anwendung der Raumgruppenoperationen des Gitters nach einer bestimmten irreduziblen Darstellung der Wellenvektorguppe $G(\vec{k})$ transformieren. Zu jedem l gibt

es $2l + 1$ Funktionen $y_{1\mu}$ d.h. μ läuft von 0 bis $2l + 1$ für festes l .

Für kubische Strukturen wurden solche $y_{1\mu}$ von D.G. Bell berechnet [20]. Bei der Bildung $y_{1\mu}$ wurden nur y_{1m} mit gleichem l linearkombiniert. Durch die Benutzung dieser $y_{1\mu}$ kann erstens der angenäherte Energiewert nach den irreduziblen Darstellungen der Wellenvektorgruppe $G(\vec{k})$ klassifiziert werden und zweitens wird bei fester Summationsgrenze $l \leq \bar{l}$ die Zahl der Koeffizienten $C_{1m}^{(j)}$ in (3.8) herabgemindert [14, 15].

Es wird nun die Wellenfunktion in den einzelnen Atomen der Einheitszelle folgendermaßen angesetzt:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu}^{(j)} R_{\ell}(\vec{r}_j) y_{\mu}(\vec{r}_j) \quad \begin{matrix} j = 1, 2 \\ \vec{r}_j = \vec{r} - \vec{r}_j \end{matrix} \quad (3.17)$$

Im Falle des Diamantgitters kann der Ansatz für die Wellenfunktion in Atom 2 häufig aus dem für das Atom 1 gewonnen werden, und zwar durch Anwendung einer Symmetrioperation aus $G(\vec{k})$, die Atom 1 in Atom 2 überführt. Wie das zu geschehen hat, findet man im Falle des Selen und Tellur bei Sandroock und Treusch [14, 15]. Wir wollen hier diesen Weg nicht beschreiten, da außer einigen Diamanthalbleitern auch noch einige Zinkblendehalbleiter, bei denen die Ansätze für die Wellenfunktion in den einzelnen Atomen der Einheitszelle unabhängig voneinander sind, berechnet werden sollen. Um beide Gittertypen mit denselben Programmen berechnen zu können, verwenden wir hier die Ansätze für das Zinkblendegitter. Die Klassifizierung der berechneten Energieterme für die Diamanthalbleiter geschieht dann mit Hilfe der Verträglichkeitsrelationen in Tab. 2.12. Oft ist jedoch danach keine eindeutige Klassifizierung möglich. (Z.B. kann nicht entschieden

werden, in welchen der beiden Terme Γ_1 oder Γ_2' ein Term Γ_1 im Falle T_d^2 beim Übergang nach O_h^7 übergeht). Da es uns bei unserer Berechnung in erster Linie auf die Anwendungsmöglichkeit der KKR-Methode ankommt, entnehmen wir die genaue Klassifizierung der Energieterme im Falle der Diamanthalbleiter den schon bekannten Energiebandstrukturberechnungen an diesen Stoffen [8, 9, 10].

Mit Hilfe der symmetrisierten Kugelfunktionen in (3.17) erhalten wir an Stelle von (3.14):

$$A_{\mu\nu}^{jj'} = 4\pi i \cdot e \cdot e' \sum_{L, m} i^{-L} D_{L, m}^{jj'} \tilde{C}_{L, m} \epsilon_{\mu} \epsilon_{\nu}' \quad (3.18)$$

mit

$$\tilde{C}_{L, m} \epsilon_{\mu} \epsilon_{\nu}' = \sum_q \sum_{m, m'} \alpha_{L, q}^{(m)} (\alpha_{L, m}^{(m)})^* (\alpha_{L, m'}^{(m')}) C_{L, m} \epsilon_{\mu} \epsilon_{\nu}'$$

Dabei läuft die Summation von q über alle $m-m'$. Als Säkular-determinante ergibt sich

$$\det \left(A_{\mu\nu}^{jj'} + x \delta_{\mu\nu} \delta_{jj'} \left[\frac{n_i - n_e Z_c}{Z_i' - Z_e Z_c} \right]_{\text{reg}} \right) = 0 \quad (3.19)$$

Der Zeilenindex wird durch die drei unabhängig laufenden Indizes $l_{\mu j}$ und der Spaltenindex durch $l'_{\mu' j'}$ gegeben.

3.3 Die Strukturkonstanten

Die in (3.18) verwendeten Strukturkonstanten $D_{LM}^{jj'}$ sind gegeben durch [5]:

$$D_{LM}^{jj'} = D_{LM}^{jj'}(1) + D_{LM}^{jj'}(2) + D_{00}(3) \delta_{L0} \delta_{jj'}$$

mit

$$D_{LM}^{jj'}(1) = \frac{4\pi}{\Omega_0} \frac{i^L}{x^L} \sum_n \frac{\exp[i(\vec{k}_n + \vec{k})(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})]}{E - (\vec{k}_n + \vec{k})^2} \times \quad (3.20)$$

$$\times |\vec{k}_n + \vec{k}|^L y_{Ln}^*(\vec{k}_n + \vec{k}) \times \\ \times \exp\left[\frac{E - (\vec{k}_n + \vec{k})^2}{\eta}\right]$$

$$D_{LM}^{jj'}(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{2^{L+1}}{x^L} \sum_{s=0}^{\infty} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_s) |\vec{R}_s - \vec{r}_j + \vec{r}_{j'}|^L y_{Ln}(\vec{R}_s - \vec{r}_j + \vec{r}_{j'}) \\ \times \int_{V_{1/2}} \exp[-(\vec{R}_s - \vec{r}_j + \vec{r}_{j'})^2 f^2 + \frac{E}{4f^2}] f^{2L} df \quad (3.21)$$

$$D_{00}(3) = -\frac{\sqrt{\eta}}{2\pi} \sum_{v=0} \frac{(E/\eta)^v}{v!(2v+1)} \quad (3.22)$$

In (3.20) bedeutet η einen Parameter, der so gewählt wird, daß $D_{LM}^{jj'}(2) \ll D_{LM}^{jj'}(1,3)$ ist, d.h., daß $D_{LM}^{jj'}$ schon allein durch $D_{LM}^{jj'}(1)$ und $D_{LM}^{jj'}(3)$ hinreichend genau bestimmt ist.

Ein großer Vorteil der $D_{LM}^{jj'}$ gegenüber den $A_{lm_1 m'}^{jj'}$, besteht darin, daß man auf Grund von gruppentheoretischen Überlegungen Aussagen darüber machen kann, welche $D_{LM}^{jj'}$ verschwinden müssen.

Betrachten wir zunächst die Diagonalstrukturkonstanten $D_{LM}^{jj'}$:
Für alle Symmetrieelemente ϕ aus O_h gilt:

$$\phi G(R_{jj}) = G(R_{jj}) \quad (3.23)$$

Daraus folgt wegen (3.13): Es sind alle $D_{LM}^{jj} = 0$, deren zugehöriges y_{LM} sich nicht gemäß

$$\phi y_{LM} = y_{LM} \quad \text{mit } \phi \in O_h$$

transformiert, d.h. $D_{LM}^{jj} \neq 0$ für die y_{LM} , die sich nach der identischen Darstellung von O_h transformieren.

Nichtdiagonalelemente $D_{LM}^{jj'}$:

Die Anwendung von Symmetrieelementen $\phi \in T_d$ auf den nicht-primitiven Translationsvektor $\vec{t}$ ergibt:

$$\phi \vec{t} = \vec{t} + \vec{R}_e$$

Wenden wir ein solches $\phi \in T_d$ auf $G(R_{jj'})$ an, so erhält man:

$$\phi G(\vec{R}_{jj'}) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_e} G(\vec{R}_{jj'}) \quad (3.24)$$

Daraus folgt: Es sind alle die $D_{LM}^{jj'} \neq 0$, deren zugehöriges y_{LM} sich gemäß

$$\phi y_{LM} = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_e} y_{LM} \quad \text{mit } \phi \in T_d \quad (3.25)$$

transformiert.

Auf Grund dieser Auswahlregeln wird die Zahl der zu berechnen-

den Strukturkonstanten für die einzelnen Punkte der Brillouin-Zone vermindert.

3.4 Ansätze für die Wellenfunktion in den Punkten Γ , X, L und auf den Achsen Δ und Λ der Brillouin-Zone

In diesem Abschnitt werden die in unseren Berechnungen wirklich benutzten Ansätze für die Wellenfunktion in den verschiedenen k-Punkten angegeben. Dabei nehmen wir in der Entwicklung (3.17) für $\psi(\vec{r})$ nur Funktionen bis $l=2$ mit. Da für $l=2$ der Index L wegen (3.15) bis $L=4$ läuft, benötigen wir für die Berechnung der Strukturkonstanten aber Funktionen bei $y_{1\mu}$ bis $l=4$. Es wurden keine Testrechnungen mit $l \geq 3$ in (3.17) durchgeführt. Die Ergebnisse an Al [3], Cu [4] und einigen II-VI-Verbindungen [6, 7] zeigten, daß die Beschränkung auf $l=2$ für die Entwicklung in (3.17) ausreicht. Tab. 3.1 zeigt die $y_{1\mu}$ nach D.G.Bell [20] für den Punkt Γ mit $l=4$. In der vorletzten Spalte wurden die Darstellungen von $G(k)$ für Γ und in der letzten Spalte die für den Punkt X, nach denen sich die $y_{1\mu}$ transformieren, angegeben. Diese Darstellungen beziehen sich auf die Gruppe T_d^2 . Für O_h^7 wurden die entsprechenden Darstellungen in Klammern angegeben.

Im Folgenden bezieht sich der Index 1 an $\psi(r)$ und $\vec{r}$ auf das Atom 1 und der Index 2 entsprechend auf das Atom 2. Das Atom 1 hat den Positionsvektor $\vec{r}_1 = (0,0,0)$ und das Atom 2 den Positionsvektor $\vec{r}_2 = (\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ in der Einheitszelle. Es gilt $\vec{r}_1 = \vec{r} - \vec{r}_1$ $\vec{r}_2 = \vec{r} - \vec{r}_2$.

a) Punkt Γ : $\vec{k} = (0,0,0)$

Darstellung Γ_1 : Der Term Γ_1 ist eindimensional.

$$\begin{aligned} \psi_1(\vec{r}) &= C_{00}^1 R_0(r_1) y_{00}(\vec{r}_1) \\ \psi_2(\vec{r}) &= C_{00}^2 R_0(r_2) y_{00}(\vec{r}_2) \end{aligned} \quad (3.26)$$

Die Dimension der Säkulardeterminante ist 2.

Darstellung Γ_{12} : Der Term Γ_{12} ist zweidimensional.

$$\begin{aligned}\psi_1(\vec{r}) &= G_0^1 R_2(r_1) y_{20}(\vec{r}_1) \\ \psi_2(\vec{r}) &= G_0^1 R_2(r_2) y_{20}(\vec{r}_2)\end{aligned}\quad (3.27)$$

Der Ansatz (3.27) transformiert sich nach der ersten Zeile der Darstellungsmatrizen von Γ_{12} . (Es ist auch möglich, einen Ansatz, der sich nach der zweiten Zeile von Γ_{12} transformiert, zu verwenden.)

Darstellung Γ_{15} : (dreidimensional)

$$\begin{aligned}\psi_1(\vec{r}) &= C_{10}^1 R_1(r_1) y_{12}(\vec{r}_1) + C_{22}^1 R_2(r_1) y_{22}(\vec{r}_1) \\ \psi_2(\vec{r}) &= C_{10}^2 R_1(r_2) y_{12}(\vec{r}_2) + C_{22}^2 R_2(r_2) y_{22}(\vec{r}_2)\end{aligned}\quad (3.28)$$

Dieser Ansatz transformiert sich nach der ersten Zeile von Γ_{15} . Die Determinante hat die Dimension 4.

b) Der Punkt X: $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(0,0,1)$

Die $y_{1\mu}$ für den Punkt X sind die gleichen wie für den Punkt Γ (im Falle T_d^2); es sind nur y_{35} durch $-y_{35}$ und y_{47} durch $-y_{47}$ zu ersetzen. Tabelle 3.1 gibt in der letzten Spalte die Darstellung für X.

Darstellung X_1 : (eindimensional)

$$\begin{aligned}\psi_1(\vec{r}) &= C_{00}^1 R_0(r_1) y_{00}(\vec{r}_1) + C_{20}^1 R_2(r_1) y_{20}(\vec{r}_1) \\ \psi_2(\vec{r}) &= C_{00}^2 R_0(r_2) y_{00}(\vec{r}_2) + C_{20}^2 R_2(r_2) y_{20}(\vec{r}_2)\end{aligned}\quad (3.29)$$

Die Dimension der Determinante ist 4.

Darstellung X_2 : (eindimensional)

$$\begin{aligned}\psi_1(\vec{r}) &= C_{21}^1 R_2(r_1) y_{21}(\vec{r}) \\ \psi_2(\vec{r}) &= C_{21}^2 R_2(r_2) y_{21}(\vec{r})\end{aligned}\quad (3.30)$$

Die Determinante hat die Dimension 2.

Darstellung X_3 : (eindimensional)

$$\begin{aligned}\psi_1(\vec{r}) &= C_{12}^1 R_1(r_1) y_{12}(\vec{r}) + C_{24}^1 R_2(r_1) y_{24}(\vec{r}) \\ \psi_2(\vec{r}) &= C_{12}^2 R_1(r_2) y_{12}(\vec{r}) + C_{24}^2 R_2(r_2) y_{24}(\vec{r})\end{aligned}\quad (3.31)$$

Die Dimension der Determinante ist 4.

Darstellung X_5 : (zweidimensional)

$$\begin{aligned}\psi_1(\vec{r}) &= C_{10}^1 R_1(r_1) y_{10}(\vec{r}) + C_{22}^1 R_2(r_1) y_{22}(\vec{r}) \\ \psi_2(\vec{r}) &= C_{10}^2 R_1(r_2) y_{10}(\vec{r}) + C_{22}^2 R_2(r_2) y_{22}(\vec{r})\end{aligned}\quad (3.32)$$

Der Ansatz (3.32) transformiert sich nach der ersten Zeile von X_5 .

Die Dimension der Determinante ist 4.

c) Punkt L und Achse Λ : $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(k_x, k_y, k_z)$ mit $k_x = k_y = k_z$

Für L gilt $k_x = k_y = k_z = 1/2$.

Die symmetrisierten Kugelfunktionen für L und Λ werden aus denen in Γ erhalten. Tabelle 3.2 zeigt diese $y_{1\mu}$ und die Darstellungen $L(\Lambda)$, nach denen sich die $y_{1\mu}$ transformieren.

Darstellung $L_1(\Lambda_1)$: (eindimensional)

$$\begin{aligned}\psi_1(\vec{r}) &= C_{00}^1 R_0(r_1) y_{00}(\vec{r}_1) + C_{10}^1 R_1(r_1) \frac{1}{\sqrt{3}} (y_{10} + y_{11} + y_{12}) \\ &\quad + C_{22}^1 R_2(r_1) \frac{1}{\sqrt{3}} (y_{22}(\vec{r}_1) + y_{23}(\vec{r}_1) + y_{24}(\vec{r}_1)) \\ \psi_2(\vec{r}) &= C_{00}^2 R_0(r_2) y_{00}(\vec{r}_2) + C_{10}^2 R_1(r_2) \frac{1}{\sqrt{3}} (y_{10} + y_{11} + y_{12}) \\ &\quad + C_{22}^2 R_2(r_2) \frac{1}{\sqrt{3}} (y_{22}(\vec{r}_2) + y_{23}(\vec{r}_2) + y_{24}(\vec{r}_2))\end{aligned}$$

Die Determinante ist 6-dimensional.

Darstellung $L_3(\Lambda_3)$: (zweidimensional)

$$\begin{aligned}\psi_1(\vec{r}) &= C_{12}^1 R_1(r_1) \frac{1}{\sqrt{2}} (y_{12}(\vec{r}_1) - y_{11}(\vec{r}_1)) + C_{20}^1 R_2(r_1) y_{20}(\vec{r}_1) \\ &\quad + C_{24}^1 R_2(r_1) \frac{1}{\sqrt{6}} (2 y_{24}(\vec{r}_1) - y_{23}(\vec{r}_1) - y_{22}(\vec{r}_1)) \\ \psi_2(\vec{r}) &= C_{12}^2 R_1(r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (y_{12}(\vec{r}_2) - y_{11}(\vec{r}_2)) + C_{20}^2 R_2(r_2) y_{20}(\vec{r}_2) \\ &\quad + C_{24}^2 R_2(r_2) \frac{1}{\sqrt{6}} (2 y_{24}(\vec{r}_2) - y_{23}(\vec{r}_2) - y_{22}(\vec{r}_2))\end{aligned}$$

Der Ansatz transformiert sich nach der ersten Zeile der Darstellung $L_3(\Lambda_3)$. Die Dimension der Säkulardeterminante ist 6.

d) Die Δ -Achse: $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(0,0,k_z)$ mit $0 < k_z < 1$

Auch die symmetrisierten Kugelfunktionen für die Δ -Achse werden aus denen in Γ gewonnen (Tabelle 3.3).

Darstellung Δ_1 : (eindimensional)

$$\begin{aligned}\psi_1(\vec{r}) &= C_{00}^1 R_0(r_1) y_{00}(\vec{r}_1) + C_{12}^1 R_1(r_1) y_{12}(\vec{r}_1) \\ &\quad + C_{20}^1 R_2(r_1) y_{20}(\vec{r}_1) + C_{24}^1 R_2(r_1) y_{24}(\vec{r}_1) \\ \psi_2(\vec{r}) &= C_{00}^2 R_0(r_2) y_{00}(\vec{r}_2) + C_{12}^2 R_1(r_2) y_{12}(\vec{r}_2) \\ &\quad + C_{20}^2 R_2(r_2) y_{20}(\vec{r}_2) + C_{24}^2 R_2(r_2) y_{24}(\vec{r}_2)\end{aligned}$$

Die Dimension der Determinante ist 8.

Darstellung Δ_2 : (eindimensional)

$$\begin{aligned}\psi_1(\vec{r}) &= C_{21}^1 R_2(r_1) y_{21}(\vec{r}_1) \\ \psi_2(\vec{r}) &= C_{21}^2 R_2(r_2) y_{21}(\vec{r}_2)\end{aligned}$$

Die Dimension der Determinante ist 2.

Darstellung Δ_3 : (eindimensional)

$$\begin{aligned}\psi_1(\vec{r}) &= \bar{C}_{10}^1 R_1(r_1) 1/\sqrt{2} (y_{10}(\vec{r}_1) + y_{11}(\vec{r}_1)) \\ &\quad + \bar{C}_{22}^1 R_2(r_1) 1/\sqrt{2} (y_{22}(\vec{r}_1) + y_{23}(\vec{r}_1)) \\ \psi_2(\vec{r}) &= \bar{C}_{10}^2 R_1(r_2) 1/\sqrt{2} (y_{10}(\vec{r}_2) + y_{11}(\vec{r}_2)) \\ &\quad + \bar{C}_{22}^2 R_2(r_2) 1/\sqrt{2} (y_{22}(\vec{r}_2) + y_{23}(\vec{r}_2))\end{aligned}$$

Die Dimension der Determinante ist 4.

Da die Darstellungen Δ_4 und Δ_3 durch Zeitumkehrsymmetrie miteinander entartet sind, gehören die durch Δ_3 angenäher-
ten Energieeigenwerte zur Darstellung Δ_3 und Δ_4 .

1		Symmetrisierte Kugelfunktionen		X
0	y_{00}	$(\alpha^2)^{-1} \cdot 1$	T_1	X_1
1	y_{10} y_{11} y_{12}	$(\alpha^2)^{-1} \sqrt{3} x$ $\sim \sqrt{3} y$ $\sim \sqrt{3} z$	T_{15}	X_3 X_5 X_5
2	y_{20} y_{21}	$(\alpha^2)^{-1} \sqrt{5} (z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2))$ $\sim \sqrt{\frac{15}{4}} (x^2 - y^2)$	T_{12}	X_1 X_2
2	y_{22} y_{23} y_{24}	$\sim \sqrt{15} z \cdot y$ $\sim \sqrt{15} x \cdot z$ $\sim \sqrt{15} x \cdot y$	$T_{15} (T'_{25})$	X_5 X_5 X_5
3	y_{30} y_{31} y_{32} y_{33}	$(\alpha^2)^{-1} \sqrt{105} x \cdot y \cdot z$ $\sim \frac{5}{2} \sqrt{7} (x^3 - \frac{3}{5} x p^2)$ $\sim \frac{5}{2} \sqrt{7} (y^3 - \frac{3}{5} y p^2)$ $\sim \frac{5}{2} \sqrt{7} (z^3 - \frac{3}{5} z p^2)$	$T_1 (T'_2)$ $T_{15} (T'_{25})$	X_1 X_5 X_5 X_5
	y_{34} y_{35} y_{36}	$\sim \frac{5}{2} \sqrt{105} x (y^2 - z^2)$ $\sim \frac{5}{2} \sqrt{105} y (z^2 - x^2)$ $\sim \frac{5}{2} \sqrt{105} z (x^2 - y^2)$	$T_{25} (T'_{25})$	X_5 X_5 X_4
4	y_{40} y_{41} y_{42}	$(\alpha^4)^{-1} \frac{5}{4} \sqrt{11} (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{2} p^4)$ $\sim \frac{3}{8} \sqrt{15} (z^4 - \frac{1}{2}(x^4 + y^4) - \frac{5}{2}(z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2)) p^2)$ $\sim \frac{21}{4} \sqrt{5} (x^4 - y^4 - \frac{5}{2}(x^2 - y^2) p^2)$	T_1 T_{12}	X_1 X_1 X_2
	y_{43} y_{44} y_{45}	$\sim \frac{21}{2} \sqrt{5} y \cdot z (x^2 - \frac{1}{2} p^2)$ $\sim \frac{21}{2} \sqrt{5} z \cdot x (y^2 - \frac{1}{2} p^2)$ $\sim \frac{21}{2} \sqrt{5} x \cdot y (z^2 - \frac{1}{2} p^2)$	$T_{15} (T'_{15})$	X_5 X_5 X_3
	y_{46} y_{47} y_{48}	$\sim \frac{3}{2} \sqrt{15} y \cdot z (y^2 - z^2)$ $\sim \frac{3}{2} \sqrt{15} z \cdot x (z^2 - x^2)$ $\sim \frac{3}{2} \sqrt{15} x \cdot y (x^2 - y^2)$	$T_{25} (T'_{25})$	X_5 X_5 X_2

Tab. 3.1 Symmetrisierte Kugelfunktionen in $(\text{für } O_h^7 \text{ und } T_d^2)$
und in X

l	Symmetrisierte Kugelfunktionen	L und
0	y_{00}	$L_1 (\Lambda_1)$
1	$\sqrt{1/3} [y_{10} + y_{11} + y_{12}]$ $\sqrt{1/6} [2y_{10} - y_{11} - y_{12}]$ $\sqrt{1/2} [y_{12} - y_{11}]$	$L_1 (\Lambda_1)$ $L_3 (\Lambda_3)$ $L_3 (\Lambda_3)$
2	y_{20} y_{21} $\sqrt{1/3} [y_{20} + y_{21} + y_{22}]$ $\sqrt{1/6} [2y_{21} - y_{22} - y_{20}]$ $\sqrt{1/2} [y_{22} - y_{21}]$	$L_3 (\Lambda_3)$ $L_3 (\Lambda_3)$ $L_1 (\Lambda_1)$ $L_3 (\Lambda_3)$ $L_3 (\Lambda_3)$
3	y_{30} $\sqrt{1/2} [y_{31} - y_{32}]$ $\sqrt{1/3} [y_{31} + y_{32} + y_{33}]$ $\sqrt{1/6} [2y_{33} - y_{32} - y_{31}]$ $\sqrt{1/2} [y_{35} - y_{34}]$ $\sqrt{1/3} [y_{36} + y_{34} + y_{35}]$ $\sqrt{1/6} [2y_{36} - y_{34} - y_{35}]$	$L_1 (\Lambda_1)$ $L_3 (\Lambda_3)$ $L_1 (\Lambda_1)$ $L_3 (\Lambda_3)$ $L_3 (\Lambda_3)$ $L_2 (\Lambda_2)$ $L_3 (\Lambda_3)$
	y_{40} y_{41} y_{42} $\sqrt{1/2} [y_{43} - y_{44}]$ $\sqrt{1/6} [2y_{45} - y_{41} - y_{44}]$ $\sqrt{1/3} [y_{43} + y_{44} + y_{45}]$ $\sqrt{1/3} [y_{46} + y_{47} + y_{48}]$ $\sqrt{1/2} [y_{47} - y_{46}]$ $\sqrt{1/6} [2y_{48} - y_{46} - y_{47}]$	$L_1 (\Lambda_1)$ $L_3 (\Lambda_3)$ $L_3 (\Lambda_3)$ $L_3 (\Lambda_3)$ $L_3 (\Lambda_3)$ $L_1 (\Lambda_1)$ $L_2 (\Lambda_2)$ $L_3 (\Lambda_3)$ $L_3 (\Lambda_3)$

Tab. 3.2 Symmetrisierte Kugelfunktionen
auf $G(k) = C_{3v}$

in L und

ℓ	Symmetr. Kugelfktn.	red. Darstellung
0	y_{00}	Δ_1
1	$\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{10} + y_{11})$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{10} - y_{11})$ y_{12}	Δ_3 Δ_4 Δ_1
2	y_{20} y_{21} $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{22} + y_{23})$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{22} - y_{23})$ y_{24}	Δ_1 Δ_2 Δ_3 Δ_4 Δ_1
3	y_{30} $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{31} + y_{32})$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{31} - y_{32})$ y_{33} $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{34} - y_{35})$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{34} + y_{35})$ y_{36}	Δ_1 Δ_3 Δ_4 Δ_1 Δ_3 Δ_4 Δ_2
4	y_{40} y_{41} y_{42} $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{43} + y_{44})$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{43} - y_{44})$ y_{45} $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{46} - y_{47})$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{46} + y_{47})$ y_{48}	Δ_1 Δ_1 Δ_2 Δ_3 Δ_4 Δ_1 Δ_3 Δ_4 Δ_2

Tab. 3.3 Symmetrisierte Kugelfunktionen $y_{\ell m}$ für die Δ -Achse.
 $G(\vec{k}) = C_{2v}$.

3.5 Zu berechnende Strukturkonstanten

Auf Grund von Gl. (3.20) kann folgende Aussage über die $D_{LM}^{jj'}$ gemacht werden:

$$\begin{aligned}
 D_{LM}^{21} &= (D_{LM}^{12})^* && \text{für } E > 0 \\
 D_{LM}^{21} &= (-1)^L (D_{LM}^{12})^* && \text{für } E < 0 \\
 D_{LM}^{11} &= D_{LM}^{22} && \text{für } E \lesseqgtr 0
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

Danach können wir uns auf die maschinelle Berechnung der D_{LM}^{11} und der D_{LM}^{12} gemäß Gl. (3.20) beschränken. Die D_{LM}^{22} und D_{LM}^{21} werden aus den Beziehungen der Gl. (3.33) erhalten.

Tabelle 3.4 zeigt die für die Punkte Γ , X , L und die Achsen Λ und Δ benötigten und von Null verschiedenen Strukturkonstanten.

Tab. 3.4 Strukturkonstanten $D_{LM}^{jj'} \neq 0$ in Γ , X , L , Δ und Λ

Γ	$j=j'$	D_{00}, D_{40}
	$j \neq j'$	D_{00}, D_{30}, D_{40}
Δ	$j=j'$	$D_{00}, D_{10}, D_{20}, D_{33}, D_{40}, D_{41}$
	$j \neq j'$	$D_{00}, D_{10}, D_{20}, D_{24}, D_{30}, D_{33}, D_{40}, D_{41}, D_{45}$
X	$j=j'$	$D_{00}, D_{20}, D_{40}, D_{41}$
	$j \neq j'$	$D_{10}, D_{24}, D_{33}, D_{45}$
Λ	$j=j'$	$D_{00}, D_{10}, D_{22}, D_{30}, D_{33}, D_{40}, D_{45}$
	$j \neq j'$	$D_{00}, D_{10}, D_{22}, D_{30}, D_{33}, D_{40}, D_{45}$
L	$j=j'$	$D_{00}, D_{10}, D_{22}, D_{30}, D_{33}, D_{40}, D_{45}$
	$j \neq j'$	$D_{00}, D_{10}, D_{22}, D_{30}, D_{33}, D_{40}, D_{45}$

Da für die Λ -Achse $k_x = k_y = k_z$ gilt, erhält man dort

$$D_{10} = D_{11} = D_{12}$$

$$D_{20} = D_{21} = D_{22}$$

$$D_{31} = D_{32} = D_{33}$$

$$D_{43} = D_{44} = D_{45}$$

In Tab. 3.4 ist nur jeweils eine der drei gleichen Strukturkonstanten eingetragen.

3.6 Bemerkungen zu den Wigner-Koeffizienten

Bei Coudon und Shortley [19] sind die Wigner-Koeffizienten in folgender Form definiert:

$$C^L(lm, l'm') = \sqrt{\frac{2}{2L+1}} \int_0^\pi \theta(l_\mu) \theta(lm) \theta(l'm') \sin^L \theta d\theta$$

mit

(3.34)

$$\theta(lm) = \sqrt{\frac{2L+1}{2\pi}} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} (-1)^m \sin^m \theta \frac{d^m P_L(\cos \theta)}{d(\cos \theta)^m}$$

Der Zusammenhang mit den von uns benutzten $C_{LMlm'l'm'}$ ist gegeben durch:

$$C_{LMlm'l'm'} = \sum \left(C^L(lm, l'm') \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} \right) \alpha_{l_\mu}^{(n)} \quad (3.35)$$

wobei die $\alpha_{L\mu}^{(M)}$ die Entwicklungskoeffizienten der $Y_{L\mu}$ bei der

Bildung der symmetrisierten Kugelfunktionen y_{LM} darstellen. Diese $\alpha_{L\mu}^{(M)}$ können den Tab. 3.1, 3.2 und 3.3 entnommen werden.

3.7 Zur Ausführung der numerischen Berechnungen

Die numerischen Rechnungen wurden an der TR4-Anlage der Universität Marburg durchgeführt. Die Programmierung erfolgte in Algol.

3.7.1 Berechnung des Termes $\frac{n'_1 - n_1 L_1(r)}{j_1^4 - j_1 L_1} \Big|_{r=\rho_j}$ aus (3.19)

Zur Berechnung der logarithmischen Ableitung $L_1(r)$ wurde die radiale Schrödingergleichung (3.9) nach dem Verfahren von Noumerov gelöst. Eine detaillierte Beschreibung dieses Verfahrens wird bei Sandrock [14] gegeben. Das in (3.9) eingehende Potential $V(r)$ wurde erhalten durch Überlagerung der Atompotentiale zweier benachbarter Atome in der Einheitszelle. Die Atompotentiale wurden von Herman und Skillman [21] auf selbstkonsistentem Wege berechnet und liegen tabelliert vor. Die Berechnungen dieser Autoren beruhen auf den Hartree-Fock-Gleichungen, wobei das Austauschpotential in der Slaterschen Näherung als gemittelttes Austauschpotential eines freien Elektronen-Gases angenommen wurde. Da die Tabellen in [21] das Potential für progressive Schrittweiten angeben, enthält unser maschinelles Programm eine lineare Interpolation zwischen den von Herman und Skillman angegebenen Werten.

Aus der Lage des Maximums des überlagerten Potentials zwischen den beiden Atomen der Einheitszelle ergeben sich die Radien ρ_j der die Atome umgebenden Kugeln (Fig. 3.17). Die Tab. 3.5 enthält diese Radien ρ_j für die von uns untersuchten Verbindungen.

	$\rho_1(r_B)$	$\rho_2(r_B)$	$V_O(\text{calc})/\text{ryd}$
C	1.455		-2.207
Si	2.22		-1.305
Ge	2.31		-1.30
α -Sn	2.655		-1.348
GaSb	2.36	2.67	-1.332
GaP	2.19	2.26	-1.378
GaAs	2.28	2.33	-1.319
AlP	2.149	2.308	-1.39
InSb	2.592	2.71	-1.327
InP	2.454	2.348	-1.336
InAs	2.504	2.445	-1.282

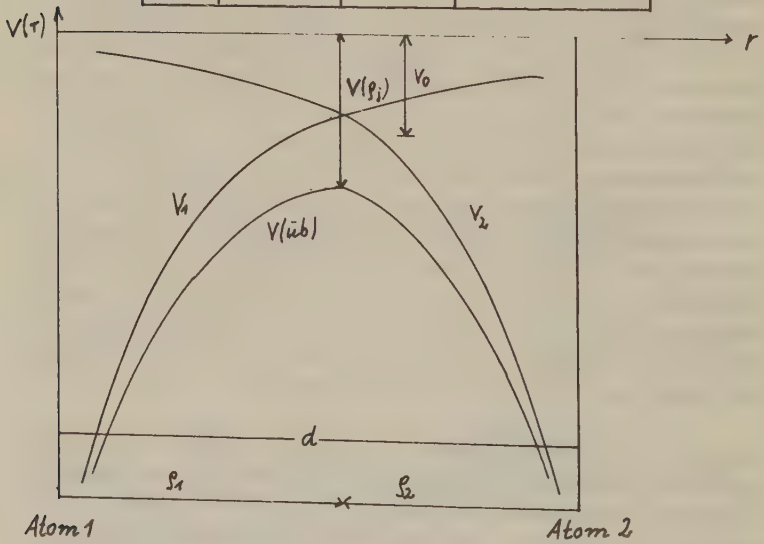


Fig. 3.1 Qualitativer Potentialverlauf zwischen den Atomen 1 und 2 der Einheitszelle

An den Stellen $r=\rho_j$ wurden für $l = 0,1,2$ die logarithmischen Ableitungen von $R_l(r)$ gebildet.

Das konstante Potential V_0 wurde in einer ersten Näherung als Mittelwert des atomaren Potentials außerhalb der Kugeln mit dem Radius ρ_j bestimmt. (Tab. 3.5) In einem zweiten Schritt wurde dann versucht, durch eine Abänderung des V_0 die mit dem berechneten V_0 erhaltenen Interbandübergänge in möglichst gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zu bringen. (Welche Änderungen am V_0 vorgenommen wurden, wird bei der Diskussion der einzelnen Ergebnisse angegeben (Kap. 4)).

In unseren Berechnungen wird die Energieskala so definiert, daß der konstante Wert V_0 des Außenpotentials den Energienullpunkt bestimmt. Dann gibt $|V_0|$ an, um welchen Betrag in Rydberg der von uns definierte Nullpunkt unterhalb von $V(\infty)$ in [2] liegt.

Mit Hilfe der Gleichungen für die sphärischen Bessel- und Neumannfunktionen [22] wird dann

$$\frac{n_1' - n_1 L_1(r)}{j_1' - j_1 L_1(r)} \Big|_{r=\rho_j}$$

für 140 Energiewerte in äquidistanten Abständen voneinander berechnet und als XAVER(1,E) auf Lochkarten ausgedruckt. Die diskreten Energiewerte, für die die XAVER berechnet werden, werden von Stoff zu Stoff etwas verschieden gewählt; ebenso die Grenzen zwischen denen E gewählt wird. Näheres dazu findet sich in Abschnitt 3.7.2.

Testrechnungen an Ge und GaAs mit nichtüberlagertem Atompotential ergaben, daß für optimal gewähltes V_0 , die Interbandübergänge etwas schlechter wiedergegeben werden als im Falle des überlagerten Potentials. Deshalb wurde bei allen Substanzen nur mit dem überlagerten Potential gerechnet.

Zur maschinellen Berechnung von 420 XAVER-Werten benötigte der TR4 ca. 15 min.

3.7.2 Die Berechnung der Strukturkonstanten

Die numerischen Berechnungen der Strukturkonstanten D_{LM}^{jj} basieren auf den Gleichungen (3.20), (3.21) und (3.22). Der Parameter η wird so bestimmt, daß

- 1.) $D_{LM}^{jj'}(2) \ll$ gegenüber $D_{LM}^{jj'}(1)$ und $D_{00}(3)$ und
- 2.) die Konvergenz in (3.20) und (3.22) hinreichend gut ist.

Bei Vernachlässigung von $D_{LM}^{jj'}(2)$ erhalten wir

- a) für die Strukturkonstanten D_{LM}^{jj}

$$\alpha D_{LM}^{jj} = \frac{2}{\sqrt{\pi^3} \sqrt{\varepsilon^L}} \sum_{\vec{k}_i} \frac{\tilde{y}_{LM}(\vec{k}_i + \vec{k}')}{\varepsilon - (\vec{k}_i + \vec{k}')} \exp \frac{\varepsilon - (\vec{k}_i + \vec{k}')^2}{\tilde{\eta}} - \delta_{L0} \sqrt{\tilde{\eta}} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{(\varepsilon/\tilde{\eta})^v}{v! (2v-1)}$$

- b) für die Strukturkonstanten D_{LM}^{12} :

$$\alpha D_{LM}^{12} = \frac{2}{\sqrt{\pi^3} \sqrt{\varepsilon^L}} \sum_{\vec{k}_i} \frac{\tilde{y}_{LM}(\vec{k}_i + \vec{k}')}{\varepsilon - (\vec{k}_i + \vec{k}')} \exp \frac{\varepsilon - (\vec{k}_i + \vec{k}')^2}{\tilde{\eta}} \times \exp \left[-i \frac{\tau}{2} (1, 1, 1) \cdot (\vec{k}_i + \vec{k}') \right]$$

Es bedeuten dabei:

$$\varepsilon = \frac{\alpha^2}{4\pi^2} E$$

$$\vec{k}_i + \vec{k}' = \frac{\alpha}{2\pi} (\vec{k}_i + \vec{k}')$$

$$\tilde{\eta} = \frac{a^2}{4\pi^2} \eta$$

$$\tilde{y}_{LM}(\vec{k}' + \vec{k}') = \left[\sqrt{4\pi} |\vec{k} + \vec{k}| \right]^L y_{LM}(\vec{k} + \vec{k})$$

Die Wahl von $\tilde{\eta} = 5$ im Falle der Diagonal- und $\tilde{\eta} = 13$ im Falle der Nichtdiagonalstrukturkonstanten und die Summation über 1241 $\vec{k}_n$ -Vektoren ergab eine Genauigkeit der D_{LM} auf 4 Dezimale.

Die rechten Seiten der Gleichungen (3.36) und (3.37) enthalten die Gitterkonstanten a nicht mehr. Daher gelten die einmal für ein Gitter berechneten D_{LM} für alle Gitter mit gleicher Struktur. Aus a D_{LM} erhält man die zu einem bestimmten Gitter gehörigen Strukturkonstanten. Das ist insofern wichtig, weil die Berechnung der a D_{LM} den weitaus größten Teil der Rechenzeit in Anspruch nimmt.

In unserem Falle wurden die D_{LM} für $-3.5 < \epsilon < 4.5$ mit einer Schrittweite von $\Delta\epsilon = 0.05$ berechnet. Die zugehörige Energie ergibt sich daraus zu $E = \frac{4\pi^2}{2} \epsilon$. Die berechneten D_{LM} wurden auf Lochkarten ausgestanzt.

3.7.3 Berechnung der Säkulardeterminanten

Zur Berechnung der Säkulardeterminanten (3.19) wurde ein in der Bibliothek des Rechenzentrums der Philipps-Universität

vorliegendes Programm zur Berechnung von Determinanten mit reellen Größen auf die Berechnung für komplexe Größen umgeschrieben. Die Strukturkonstanten, Wignerkoefizienten und XAVER-Werte wurden von Lochkarten eingelesen. Für jeden diskreten Wert ϵ mit einer Schrittweite $\Delta\epsilon = 0.05$ zwischen $[-3.5, +4.5]$ wurden die Determinantenwerte berechnet und ausgedruckt. Die Nullstellen dieser Determinanten sind die gesuchten Energieeigenwerte. Diese Nullstellen konnten durch graphische Interpolation zwischen den Werten, an denen die Determinante ihr Vorzeichen wechselt, ermittelt werden. Dabei mußten die Vorzeichenwechsel, die durch die Pole der Determinante verursacht wurden, ausgeschlossen werden.

Die Dimension der zu berechnenden Determinanten ist gleich der doppelten Zahl (entsprechend $j = 2$) der beim Ansatz für die Wellenfunktion verwendeten symmetrisierten Kugelfunktionen (Kap. 3).

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Prüfung der berechneten Ergebnisse am Experiment und an den Ergebnissen anderer Methoden

4.11 Bandstruktur von Germanium und Silizium

Für Germanium und Silizium existieren zahlreiche Energiebandstrukturberechnungen [8, 9, 10, 23 - 30]. Die ersten Infrarot- und Zyklotronresonanzmessungen an Ge und Si führten zu einem detaillierten Bild der Valenz- und Leitungsbandkanten. Optische Reflektions- und Absorptions- ferner Photoemissionsmessungen und deren Interpretation vermittelten in Verbindung mit den Bandstrukturberechnungen eine qualitativ gute Kenntnis der meisten Interbandübergänge über einen Energiebereich von 0 bis 10, maximal = 20 eV. Eine Diskussion der experimentellen Ergebnisse findet sich bei Phillips [31].

Von den theoretischen Arbeiten jüngerer Datums sind es vor allen Dingen die von Cohen und Bergstresser (C+B) [10] und die von Herman [8, 9], die uns einen guten Einblick in die Struktur der Valenz- und der unteren Leitungsbänder in einem größeren Bereich der Brillouin-Zone geben. C + B verwendeten für ihre Berechnungen die Pseudopotentialmethode, bei der man im Falle von Diamanthalbleitern drei freie Parameter (Formfaktoren) zur Verfügung hat, um wichtige Interbandübergänge in Punkten hoher Symmetrie in Übereinstimmung zum Experiment zu bringen. Weil mit Hilfe von nur drei Formfaktoren nicht alle experimentell bekannten Übergänge genau (bis auf 0.1 eV) angepaßt werden konnten, bestimmten C + B die Formfaktoren derart, daß die Übergänge in der Nähe der verbotenen Zone bis auf 0.1 - 0.2 eV und alle anderen Übergänge bis auf 0.5 eV mit den experimentellen Werten übereinstimmten. Die mit der Pseudopotentialmethode gewonnenen Werte für die Band-

übergänge werden im weiteren mit E(PSP) bezeichnet. Die Hermanschen "non-relativistic self-consistent" OPW-Berechnungen -E(NRSC)- stehen in einigen Übergängen in deutlichem Widerspruch zur gesicherten Erfahrung. So wird z.B. der direkte Übergang $\Gamma'_{25} - \Gamma'_2$ mit 0.2eV nur unzureichend wiedergegeben. Um die Widersprüche in seinen selbstkonsistenten Berechnungen zu beseitigen, verwendet Herman [8] zwei Parameter (er verändert die Fourierkoeffizienten V (111) und V (220) des Potentials), mit deren Hilfe er die experimentell gesicherten Übergänge in der Nähe der Bandkanten $-\Gamma'_{25}-L_1$, $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$ beim Ge und $\Gamma'_{25}-\Delta_4^m=1.13\text{eV}$ beim Si genau anpaßt. Diese selbstkonsistenten, angepaßten Ergebnisse E(PERT) (PERT = Abkürzung für perturbation) stimmen mit denen von C+B bis auf 0.5 eV gut überein. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden liegt im direkten Übergang $\Gamma'_{25}-\Gamma'_{15}$, der bei Herman um 0.5 eV kleiner ist als bei C+B, sowohl für Germanium als auch für Silizium.

Für unsere KKR-Berechnungen wurde das Außenraumpotential V_0 zu -1.30 ryd bei Germanium und zu -1.305 ryd bei Silizium berechnet. Tab. 4.1, Spalte 5 und Tab. 4.3, Spalte 5, zeigen die wichtigsten, von uns berechneten Interbandübergänge. Zum Vergleich mit unseren Ergebnissen sind in den Tabellen 4.1 und 4.3 zusätzlich die Resultate von C+B, bezeichnet mit E(PSP), Herman, bezeichnet mit E(NRSC) und E(PERT), und von Cardona und Pollak [34] -E(CP) - eingetragen. Die angegebenen experimentellen Werte $E_0(\text{EXP})$ wurden der Arbeit von C+B entnommen. Sie wurden von diesen Autoren durch Interpretation der gemessenen optischen Absorptions- und Reflektionsspektren gewonnen und beziehen sich auf eine Temperatur von 0°K. Eine kritische Diskussion dieser experimentellen Werte wird durch Herman gegeben [8, 9]. Wir wollen die von C+B angegebenen Werte der Diskussion zugrundelegen.

Wenden wir uns zunächst dem Germanium zu. Fig. 4.1 zeigt die Struktur des Valenzbandes und der unteren Leitungsbänder von

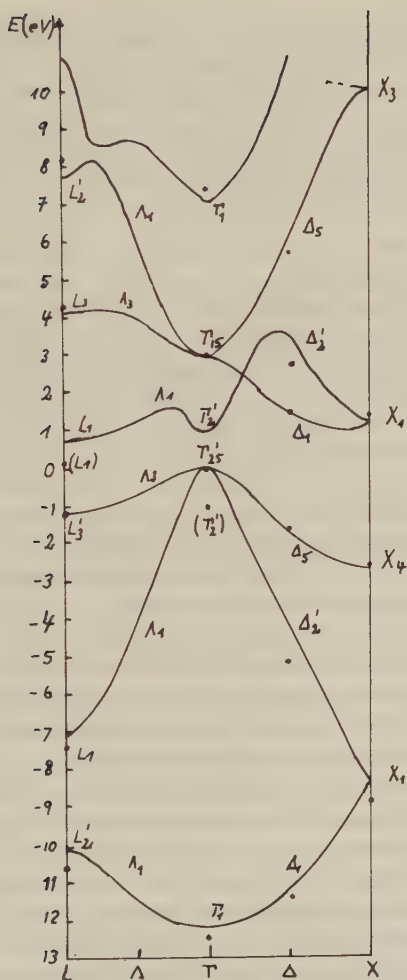


Fig. 4.1 Bandstruktur des Germanium nach Herman(8,9)

• Werte aus KKR-Berechnungen

Ge nach Herman [8, 9]. Das Maximum des Valenzbandes befindet sich bei $\vec{k} = 0$ und wird von dem dreifach entarteten Term Γ'_{25} gebildet. Das unterste Leitungsbandminimum liegt bei $L = \frac{2\pi}{a}(1/2, 1/2, 1/2)$. In Γ bildet Γ'_2 das unterste Leitungsband. Die Übergänge $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$ und $\Gamma'_{25}-L_1$ sind experimentell genau bekannt. (Tab. 4.1 letzte Spalte)

Der Vergleich von E_1 (KKR) mit E_0 (EXP) (Tab. 4.1 und Tab. 4.2) zeigt sofort die Schwächen unserer Berechnungen. Das Leitungsband L_1, Γ'_2, X_1 liegt in den Punkten L und Γ um 0.7 eV bzw. 2.0 eV zu tief und in X um 0.4 eV zu hoch. Dagegen wird das Valenzband verhältnismäßig gut wiedergegeben. Infolge der Unstimmigkeiten im Leitungsband L_1, Γ'_2, X_1 finden wir in den Übergängen $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2 = -1.12$ eV und

$$\begin{cases} \Gamma'_{25}-L_1 = 0.13 \text{ eV} \\ C'_3-L_1 = 1.33 \text{ eV} \end{cases} \quad \text{sehr starke}$$

Abweichungen (2.0 , 0.63 , 0.87) von den experimentellen Werten. Es sind dies gerade die Übergänge, an denen die s-Terme L_1 und Γ'_2 beteiligt sind. Besonders kennzeichnend für die Schwäche unserer Berechnungen an Germanium ist das Auftreten eines negativen Wertes -1.12 eV für $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$. Die Terme Γ'_{25}, Γ'_2 sind gegenüber dem experimentellen Befund vertauscht. Für $V_0 = -1.30$ ryd finden wir danach ein metallisches Verhalten des Ge in Γ , was im Widerspruch zur gesicherten Erfahrung steht. Die Verhältnisse an den Bandkanten werden qualitativ und quantitativ unrichtig wiedergegeben. Gute Übereinstimmung mit E_0 (EXP) finden wir in den Übergängen $X_1-X_4=4.15$ und $L'_3-L_3 = 5.56$, die sich um nicht mehr als 0.2 eV von E_0 (EXP) unterscheiden. Für $\Gamma'_{25}-\Gamma_{15}$ ergibt sich ein Wert von 3.0 eV, was einer Annäherung an den von C+B angegebenen Wert von 3.4 eV bis auf 0.4 eV entspricht. Da die E(PSP)- und E(PERT)-Werte an die experimentell bestimmten Übergänge $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2 = 0.90$ eV und $\Gamma'_{25}-L_1 = 0.76$ eV mindestens bis auf 0.2 eV (E(PSP) angepaßt sind, finden wir folglich auch die größten Differenzen von E_1 (KKR) mit E(PSP) und E(PERT) in den Über-

gängen $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$, $\Gamma'_{25}-L_1$ und L'_3-L_1 . In allen anderen Übergängen ist die Übereinstimmung mit E(PERT) bis auf 0.3 eV und mit E(PSP) bis auf 0.5 eV gegeben, d.h. sie ist qualitativ gut. Der Wert für $\Gamma'_{25}-\Gamma'_{15}$, der den größten Unterschied (0.8 eV) zwischen dem von C+B (3.5 eV) und dem von Herman (2.7 eV). In den Übergängen, die durch E_4 (KKR) vernünftig wiedergegeben werden, finden wir mit E(C+P) eine Übereinstimmung bis auf 0.5 eV.

Da der Wert $V_0 = -1.30$ ryd berechnet wurde, handelt es sich bei E_1 (KKR) um eine anpassungsfreie Berechnung. Infolgedessen dürfte der Vergleich mit den E_2 (NRSC), die auch ohne Anpassung erhalten wurden, interessant sein. Es ist ersichtlich, daß die E_2 (NRSC)-Werte den E_1 (KKR)-Werten überlegen sind. Bis auf $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2 = 0.2$ eV geben die E_2 (NRSC) die experimentellen Werte qualitativ gut wieder. $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$ ist um 0.7 eV zu klein. Auf jeden Fall wird der Halbleitercharakter von Ge deutlich. Bis auf $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$, $\Gamma'_{25}-L_1$, L'_3-L_1 ist die Übereinstimmung von E_1 (KKR) mit E_2 (NRSC) sehr gut (Tab. 4.2, Spalte 4). Bemerkenswert sind die gleichen Ergebnisse in $\Gamma'_{25}-\Gamma'_{15}$.

Der Versuch, den konstanten Wert V_0 des Außenraumpotentials als Anpaßparameter zu benutzen und durch Veränderung dieser Größe zumindest ein qualitativ richtiges Bild des Leitungsbandes von Ge in der Nähe der Bandkante zu erhalten, erweist sich als wenig erfolgreich. Zwar kann man durch Verschiebung von V_0 zu negativeren Werten (Verkleinerung der Potentialschwelle) die Verhältnisse an den Bandkanten qualitativ in Ordnung bringen, muß dafür jedoch eine erhebliche Verschlechterung aller anderen Übergänge in Kauf nehmen (Tab. 4.1, Spalte 7). Für den von Segall [30] benutzten Wert $V_0 = -2.033$ ryd ergibt sich eine Übereinstimmung im Übergang $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$ mit dem Segallschen Wert bis auf 0.1 eV. Dafür ergibt sich aber nun ein negativer Wert für L'_3-L_1 . Ein ähnliches Verhalten fand auch Segall [35].

	OPW			PSP 4	KKR			$A \cdot P_8^2$	E_{exp} 9
	1	2	3		5	6	7		
	$E(\text{NRSC})$	$E(\text{PERT})$		$E(\text{PSP})$	$E(\text{KKR})$ -1.30 myd	$E(\text{KKR})$ -1.28 myd	$E(\text{KKR})$ -2.033 myd	$E(\text{CP})$	$E(\text{EXP})$
T_{25}'					+2.41	+1.81	+8.82		
$T_{25}' - T_{25}'$	0.2	0.90		1.2	-1.12	-1.06	0.57	1.0	1.0
$T_{25}' - T_{25}'$	3.0	2.7		3.5	3.0	3.16	1.43	3.1	3.4
$T_{25}' - L_4$	0.7	0.76		0.9	0.13	0.24	-0.71	0.7	0.8
$T_{25}' - K_4$	1.5	1.2		1.0	1.38	1.76			
$T_{25}' - \Delta_4^m$	1.3	1.0						1.1	
$T_{25}' - \Delta_4^{H_2}$	1.9				1.44				
$L_3' - L_1$	1.9	2.1		2.0	1.33	1.37	0.89	2.0	2.1
$L_3' - L_3$	5.6	5.3		5.4	5.56	5.60		6.0	5.4
$K_4 - K_4$	4.2	4.1		3.8	4.15	4.25		4.5	4.3

Tab. 4.1 Mit Hilfe der OPW-, PSP- und KKR-Methode berechnete Bandübergänge für Germanium

	$E(PSP)$ $-E_0(EXP)$	$E(PERT)$ $-E_0(EXP)$	$E_1(KKR)$ $-E_0(EXP)$	$E_1(KKR)$ $-E(PSP)$	$E(PERT)$ $-E_1(KKR)$	$E(NRSC)$ $-E_0(KKR)$	$E(PERT)$ $-E(PSP)$	$E(NRSC)$ $-E(PSP)$	$E(NRSC)$ $-E(PERT)$		
$T'_{25} - T'_2$	+0.2	-0.1	-2.12	-2.32	+2.02	+1.32	-0.3	-1.0	-0.7		
$T'_{25} - T'_{15}$	+0.1	-0.7	-0.4	-0.5	-0.3	0	-0.8	-0.5	+0.3		
$T'_{25} - L_1$	+0.1	-0.04	-0.17	-0.77	+0.63	+0.57	-0.14	-0.2	-0.06		
$T'_{25} - X_1$			+0.2	+0.38	-0.18	+0.12	+0.2	+0.5	+0.3		
$T'_{25} - \Delta_1$					-0.44	+0.2			+0.3		
$L'_1 - L_1$	-0.1	0	-0.87	-0.67	+0.77	+0.57	+0.1	-0.1	-0.2		
$L'_1 - L_3$	0	-0.1	+0.16	+0.16	-0.26	+0.04	-0.1	+0.2	+0.3		
$X_4 - X_1$	-0.5	-0.2	-0.15	+0.35	-0.85	+0.05	+0.3	+0.4	+0.1		

Tab. 4.2 Abweichungen der Ergebnisse aus OPW-, PSP- und KKR-Berechnungen für die Bandübergänge des Germanium voneinander

Zusammenfassend stellen wir fest, daß infolge der schlechten Wiedergabe von L_1 und insbesondere von Γ'_2 die Leitungsbandstruktur des Germanium nur unbefriedigend wiedergegeben wird. Mit Ausnahme der Übergänge $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$, $\Gamma'_{25}-L_1$, L'_3-L_1 sind alle anderen Übergänge in qualitativ befriedigender Übereinstimmung (0.5 eV) mit E_O (EXP), E(PERT), E(PSP), E(CP) und E_2 (NRSC).

Silizium

Fig. 4.2 zeigt die Bandstruktur von Si nach Herman [8, 9]. Wir sehen, daß beim Übergang von Germanium nach Silizium die Valenzbandstruktur in ihren wesentlichen Zügen erhalten bleibt. Wie in Ge liegt auch hier das Valenzbandmaximum in $\vec{k} = 0$ (Γ'_{25}). In den Leitungsbandern treten dagegen Verschiebungen auf. So wandert das Leitungsbandminimum vom Punkt L im Falle des Germanium zur Δ -Achse in die Nähe des Punktes X im Falle des Silizium. Der Term Γ'_2 verschiebt sich nach oben und liegt oberhalb des Leitungsbandtermes Γ'_{15} .

Die von uns berechneten Interbandübergänge E_1 (KKR) für Silizium zeigen ähnliche Schwächen wie bei Germanium. Auch hier ist das Leitungsband L_1, Γ'_2, X_1 nicht befriedigend angenähert worden. Die Reihenfolge der Terme Γ'_{15} und Γ'_2 in $\vec{k} = 0$ ist vertauscht, d.h. der Term Γ'_2 ist gegenüber Germanium nicht weit genug nach oben gewandert. Das Leitungsbandminimum liegt nicht auf der Δ -Achse (wie es sein sollte) sondern in L. Der Term L_1 ist um 0.3 eV zu klein gegenüber E_O (EXP), während X_1 um ungefähr 1 eV zu hoch liegt. Genau wie beim Ge finden wir auch beim Si die stärkste Abweichung vom Experiment in $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$, die mit 2.2 eV sehr groß ist (60 %). Der Vergleich mit E(PSP) zeigt neben $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$ noch in L'_3-L_1 und $\Gamma'_{25}-X_1$ sehr starke Differenzen. Wir stellen also auch beim Si fest, daß durch die KKR-Methode die Verhältnisse an den Bandkanten nicht befriedigend wiedergegeben werden.

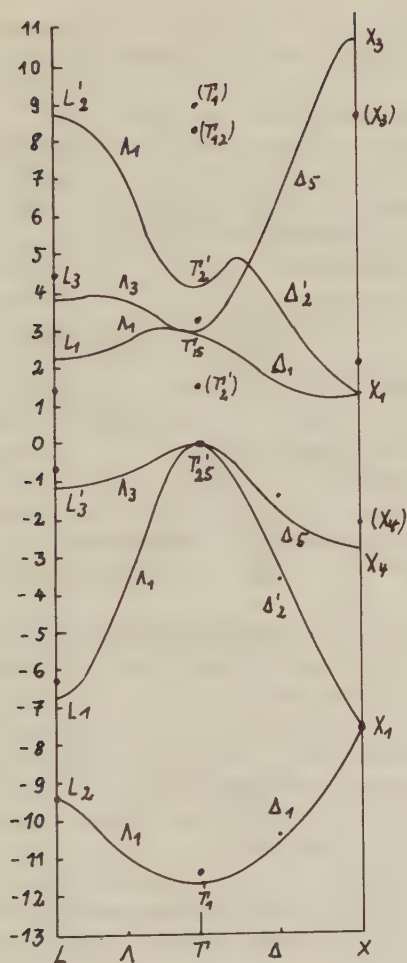


Fig. 4.2 Bandstruktur von Silizium nach Herman(8,9)
Werte aus KKR-Berechnungen

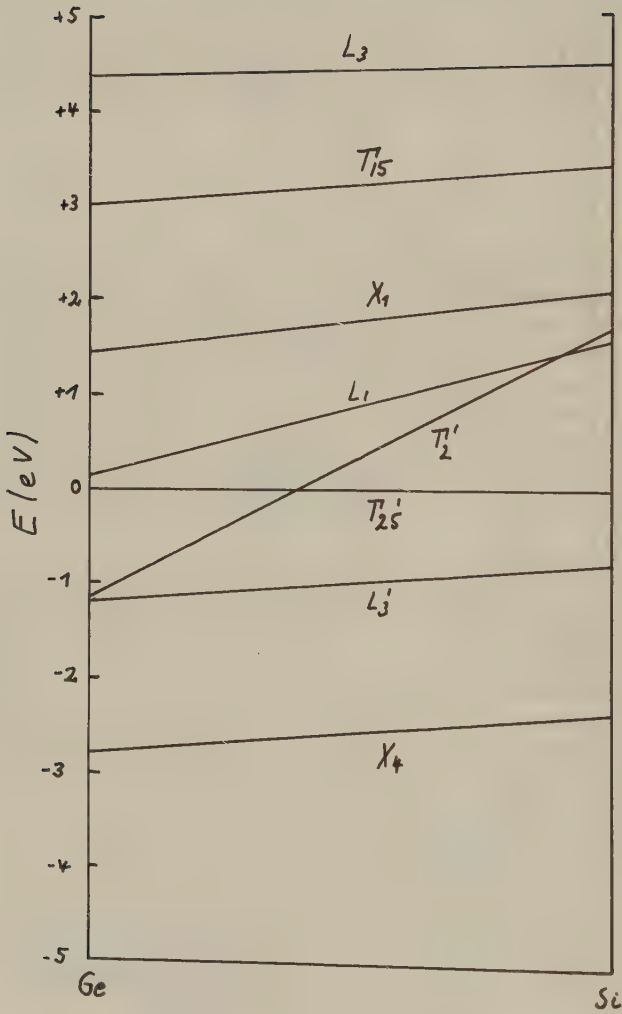


Fig. 4.3 Veränderung der Lage der Energiezustände beim Übergang von Germanium zu Silizium

In allen anderen Übergängen werden die Pseudopotentialwerte bis auf 0.3 eV angenähert, wobei $\Gamma'_{25} - \Gamma_{15}$ für beide Berechnungen gleich ausfällt.

Da die Hermanschen $E(\text{PERT})$ -Werte an das indirekte Gap $\Gamma'_{25} - \Delta_1^m = 1.13$ eV angepaßt sind, ist es aus dem Vorherigen klar, daß im Vergleich von $E(\text{KKR})$ mit $E(\text{PERT})$ ebenfalls die Übergänge $\Gamma'_{25} - \Gamma'_2$, $L'_3 - L_1$ und $\Gamma'_{25} - X_1$ die deutlichsten Unterschiede zeigen (1.75 eV, 0.63 eV, 0.7 eV). Bemerkenswert ist, daß die Verschiedenheit in $\Gamma'_{25} - \Gamma_{15}$ zwischen $E(\text{PERT})$ und $E(\text{PSP})$ (0.6 eV) auch beim Vergleich von $E(\text{PERT})$ mit $E(\text{KKR})$ auftritt.

In Bezug auf die beiden Leitungsbandterme Γ_{15} , Γ'_2 zeigt $E(\text{NRSC})$ ein ähnliches Verhalten wie $E_1(\text{KKR})$. In beiden Fällen liegt Γ'_2 unterhalb Γ_{15} , was im Widerspruch zur experimentellen Erfahrung steht. Allerdings muß festgestellt werden, daß im Falle $E(\text{NRSC})$ der Übergang $\Gamma'_{25} - \Gamma'_2$ bei weitem nicht so schlecht ist wie im Falle $E(\text{KKR})$. Die anderen Übergänge stimmen bis auf 0.3 - 0.4 eV überein.

Eine Veränderung von V_0 kann nur das qualitative Bild in Γ verbessern. Die restlichen Übergänge werden dafür schlechter wiedergegeben. In X verschwindet für $V_0 = -1.827$ ryd die verbotene Energiezone. Die KKR-Methode ist nicht in der Lage, die Bandstruktur von Ge und Si befriedigend wiederzugeben. Die Differenzen zu den experimentell gesicherten Befunden in der Nähe der Bandkanten sind zu schwerwiegend. Der Parameter V_0 , der ja den Nullpunkt der Energieskala definiert, reicht nicht aus, um eine qualitativ vernünftige Anpassung vorzunehmen. Als Werte des Valenzbandes erhalten wir für Germanium und Silizium weitgehend ähnliche Werte, nämlich 11.50 eV bzw. 11.45 eV.

Trotz der aufgezeigten ernsthaften Mängel unserer Berechnungen an Germanium und Silizium werden einige wichtige Eigenschaften der Leitungs- und Valenzbänder deutlich. Fig. 4.3 zeigt die

	OPW			PSP 4	KKR		E_g	E_g (EXP)
	1	2	3		5	6	7	8
	E_1 (NRSC)	E (PERT)	E (B+W)	E (PSP)	E_1 (KKR)	E_2 (KKR)	E_3 (KKR)	E_g (C/P)
T_{25}'					+1.33	+6.55		
$T_{25}' - T_{25}'$	2.8	3.35	1.99	3.8	1.6	2.42		3.8
$T_{25}' - T_{25}'$	3.05	2.8	3.02	3.4	3.4	2.05		3.4
$T_{25}' - L_1$	1.8	1.85		1.9	1.55	0.56		
$T_{25}' - X_1$	1.6	1.3	3.44		2.0	-0.4		
$T_{25}' - \Delta_1^m$	1.4	1.13		0.8	1.9			1.2
$T_{25}' - \Delta_1^{1/2}$					2.2			
$L_1' - L_1$	2.9	3.0		3.1	2.37	1.86	2.6	3.2
$L_3' - L_3$	5.3	5.05		5.2	5.31	4.07	5.68	5.55
$X_4 - X_1$	4.2	4.2	5.62	4.0	4.33	2.68	4.52	4.4

Tab. 4.3 Mit Hilfe der OPW-, PSP- und KKR-Methode berechnete Bandübergänge für Silizium

Veränderung der einzelnen Energieterme beim Übergang von Germanium nach Silizium. Während die Terme X_4 , L'_3 des Valenzbandes und X_1 , Γ'_{15} , L_3 des Leitungsbandes sich nur relativ wenig (0.1 - 0.4 eV) gegenüber Γ'_{25} verschieben, ist die Verschiebung der beiden Leitungsbandterme Γ'_2 und L_1 erheblich, wobei Γ'_2 von beiden die stärkere Veränderung erfährt. (2.7 eV). Dieser Tatbestand wurde schon von Herman [33] und Phillips [31] aufgezeigt. Herman [33] stellte fest, daß die sechs Terme Γ'_{25} , Γ'_{15} , X_4 , L'_3 , X_1 , L_3 relativ unempfindlich und die Terme Γ'_2 und L_1 sehr empfindlich auf eine Veränderung des Kristallpotentials reagieren. Der Einfluß einer geringen Veränderung der Formfaktoren bei C+B auf die Energieeigenwerte macht das ebenfalls deutlich. Die Übergänge, die durch diese potentialempfindlichen Terme Γ'_2 und L_1 gebildet werden, sind es gerade, die durch unsere Berechnungen an Germanium und Silizium schlecht approximiert werden. Die Potentialempfindlichkeit von Γ'_2 und L_1 und die Unempfindlichkeit der anderen Terme erklärt auch die Stabilität des Valenzbandes und die Veränderung der Leitungsbänder beim Übergang von einem Stoff zum andern.

4.12 Die Energiebandstruktur von Diamant

Der Diamant ist experimentell weniger vollständig untersucht, als Germanium und Silizium. Seit den ersten detaillierten OPW-Berechnungen der Energiebandstruktur von Diamant in den Punkten X, L und Γ durch Herman [36] im Jahre 1952, sind eine Reihe ähnlicher Untersuchungen von verschiedenen Autoren durchgeführt worden [37, 38, 39, 9]. Das sich daraus ergebende qualitative Bild der Energiebandstruktur zeigt Fig. 4.4.

Wie bei Germanium und Silizium befindet sich auch hier das

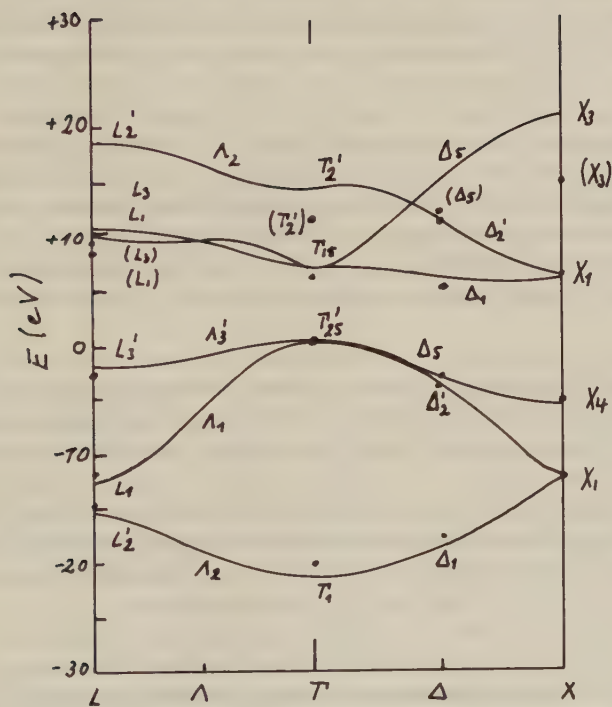


Fig. 4.4 Bandstruktur von Diamant nach Herman (8,9)
Werte aus KKR-Berechnung

Valenzbandmaximum in $\Gamma (\vec{k} = 0)$ und wird durch den dreifach entarteten Term Γ'_{25} gebildet, der in Richtung der Δ -Achse in den zweifachen Term Γ_5 und den nicht entarteten Term Γ'_2 aufspaltet. Das unterste Leitungsbandminimum befindet sich in der Nähe des Punktes X auf der Δ -Achse. Im Zentrum der Brillouin-Zone bildet Γ_{15} das energetisch niedrigste Leitungsband. Gegenüber Silizium ist hier Γ'_2 sehr stark nach oben verschoben.

Unsere eigenen Berechnungen geben dieses qualitative Bild gut wieder. Die von uns berechneten wichtigsten Interbandübergänge sind in Fig. 4.4 durch einen Kreis gekennzeichnet. Als Außenraumpotential benutzen wir den abgeschätzten Wert $V_0 = -2.207$ ryd. Zum quantitativen Vergleich mit unseren eigenen Ergebnissen werden vier Berechnungen jüngerer Datums herangezogen:

1. Die non-relativistic self-consistent OPW-Berechnungen von Herman [9] (E(NRSC)). Dabei wurde E_1 (NRSC) mit Hilfe von 113 OPW's und E_2 (NRSC) mit Hilfe von 181 OPW's erhalten.
2. Die selbstkonsistenten angepaßten OPW-Berechnungen desselben Autors [9] (E(PERT)). Mit Hilfe eines zweiparametrischen Modells wurden die E_1 (NRSC)-Werte an das experimentell bekannte indirekte Gap $\Gamma'_{25} - \Delta_1^m = 5.47$ eV angepaßt.
3. Die nicht selbstkonsistenten APW-Berechnungen von Keown [37]. Diese wurden angepaßt an einen geschätzten Wert 5.8 eV für den direkten Übergang $\Gamma'_{25} - \Gamma_{15}$. Wie bei der KKR-Methode wird auch bei der APW-Methode ein muffin-tin Potential benutzt.
4. Die von Saslow, Cohen und Bergstresser [38] (SBC) mit Hilfe der empirischen Pseudopotentialmethode gewonnenen Ergebnisse. Unter Verwendung von vier Parametern wurde der Übergang

$\Gamma'_{25}-\Delta_1^m = 5.47$ eV sowie die aus dem optischen Reflektions-
spektrum des Diamanten entnommenen Interbandübergänge

$\Gamma'_{25}-\Gamma_{15}$, X_1-X_4 und L'_3-L_1 angepaßt.

Die aus den zitierten Berechnungen folgenden wichtigsten Inter-
bandübergänge sind in Tab. 4.5 zusammengestellt. Der Arbeit von
SBC [49] wurden die angeführten experimentellen Werte entnommen.
Sie stammen aus deren Interpretation des optischen Spektrums
von Diamant. Eindeutig gesichert scheint nur der Wert für den
Übergang $\Gamma'_{25}-\Delta_1^m = 5.47$ eV zu sein. Zusätzlich wurden in Tab.
4.6 die Abweichungen der einzelnen in Tab. 4.5 aufgeführten
Ergebnisse voneinander eingetragen. Die Übereinstimmung unserer
Resultate mit denen der anderen Autoren ist qualitativer Art.
Die Abweichungen sind von der Größenordnung 0.5 - 1.0 eV.

Gegenüber den Energien des Modells E_2 (NRSC) sind alle die mit
der KKR-Methode berechneten Energiezustände E (KKR) größer. Die
Abweichungen liegen in der Größenordnung 0.5 ± 0.2 eV mit Aus-
nahme der Übergänge $\Gamma'_{25}-L_1$ und $\Gamma'_{25}-X_1$, die Differenzen von
1.3 eV bzw. 1.75 eV zeigen. Der große Unterschied von 1.75 eV
in $\Gamma'_{25}-X_1$ ist auf die schlechte Approximation des experimentel-
len Wertes durch E_2 (NRSC) zurückzuführen. E_2 (NRSC) ergibt einen
mindestens um 1.2 eV zu kleinen Wert für $\Gamma'_{25}-X_1$.

Im Vergleich zu E (PERT) sind alle E (KKR) kleiner. Die Übergänge
 $\Gamma'_{25}-X_1 = 6.1$ eV und $X_4-X_1 = 11.4$ eV befinden sich in guter
Übereinstimmung mit den angepaßten OPW-Ergebnissen. Die Abwei-
chungen betragen 0.15 bzw. 0.20 eV. Für $\Gamma'_{25}-\Gamma_1$ mit $\Delta_1 = \frac{2\pi}{a}(0,0,$
1/2) erhalten wir einen Wert von 5.3 eV. Die Abweichung von
 E (PERT) und vom experimentellen Wert für $\Gamma'_{25}-\Delta_1^m$ mit
 $\Delta_1^m = \frac{2\pi}{a}(0,0,3/4)$ ist in der Größenordnung von 0.2 - 0.3 eV. Die
deutlichsten Differenzen zwischen E (PERT) und E (KKR) finden wir
in den Übergängen $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2 = 11.72$ eV und $\Gamma'_{25}-L_1 = 8.46$ eV mit
2.2 eV bzw. 1.3 eV. Die von Herman angegebenen Ungenauigkeiten
für seine angepaßten Ergebnisse liegen für die Übergänge

$\Gamma'_{25}-L_1, \Gamma'_{25}-X_1, L'_3-L_1, X_4-X_1$ in derselben Größenordnung wie die Differenzen $E(\text{PERT}) - E(\text{KKR})$. Die Abweichungen $E_2(\text{NRSC})$ von $E(\text{PERT})$ sind um 10% - 20% größer als die Unterschiede zwischen $E(\text{KKR})$ und $E(\text{PERT})$, d.h. unsere mit Hilfe eines berechneten V_0 gefundenen Interbandübergänge zeigen größere Übereinstimmung mit den angepaßten Werten $E(\text{PERT})$ als die "first principles" Ergebnisse $E_2(\text{NRSC})$.

Der Vergleich von $E(\text{PSP})$ mit $E(\text{KKR})$ ergibt eine quantitative Übereinstimmung in der Größenordnung wie sie bei $E(\text{PERT})$ schon gefunden wurde. Auch hier stimmt der Übergang $\Gamma'_{25}-\Delta_1^m$ bis auf 0.2 eV überein. Den größten Unterschied finden wir bei X_1-X_4 mit 1.5 eV. Diese Abweichung ist vergleichbar mit $E(\text{PSP}) - E(\text{PERT}) = -1.3$ eV. Die Keown'schen APW-Berechnungen weichen von nicht mehr als 0.5 - 1.0 eV von den unsrigen ab.

Zusammenfassend stellen wir fest:

Das Bild der Bandstruktur von Diamant in Γ , X , L auf Δ und Λ wird durch die KKR-Methode qualitativ richtig wiedergegeben. Die Breite der verbotenen Zone wird bis auf 0.2 eV angenähert. Die Übereinstimmung von $E(\text{KKR})$ mit $E(\text{PERT})$ und $E(\text{PSP})$ liegt in derselben Größenordnung wie die zwischen $E(\text{PERT})$ und $E(\text{PSP})$. Das ist bemerkenswert, da sowohl $E(\text{PERT})$ als auch $E(\text{PSP})$ an das indirekte Gap angepaßt wurden. Diese mit Hilfe einer Anpassung erzielten Ergebnisse werden durch $E(\text{KKR})$ besser approximiert als durch $E_2(\text{NRSC})$. Dies gilt besonders für den Übergang $\Gamma'_{25}-\Delta_1^m$. Als Breite des Valenzbandes erhalten wir 19.8 eV, was größenordnungsmäßig mit dem aus den anderen Methoden berechneten Wert (20 - 26 eV) übereinstimmt. Berücksichtigen wir, daß beim Diamant die Interbandübergänge bedeutend größer sind als bei Germanium und Silizium, dann kann man eine Übereinstimmung mit $E(\text{PERT})$ und $E(\text{PSP})$ von 0.5 bis 1.0 eV als qualitativ gut bezeichnen.

	OPW			APW (adj.) 4	PSP 5	KKR 6	EXP 7
	1 E(NRSC)	2 E ₂ (NRSC)	3 E(PERT)				
T_{25}'						+6.33	
$T_{25}' - T_{25}'$	10.8	11.2	11.3 ± 1.7		12.5	11.72	
$T_{25}' - L_1$	6.7	5.6	7.1 ± 0.2	5.8	7.3	6.29	7.3
$T_{25}' - L_1$	7.2	7.2	7.8 ± 1.0	7.9	7.5	8.46	
$T_{25}' - X_4$	4.4	4.4	6.0 ± 0.1	5.9	5.6	6.15	
$T_{25}' - \Delta_1$			5.5		5.4		5.48
$L_3' - L_1$	9.5	10.1	11.9 ± 1.1	9.2	10.9	10.8	9.5 - 10.5
$L_3' - L_3$	12.3	11.6	12.8 ± 0.3	11.0	12.8	11.9	
$T_{25}' - \Delta_1^{1/2}$						5.28	
$X_4 - X_1$	10.2	10.8	11.6 ± 0.1	11.1	12.9	11.4	12.3 - 12.6

Tab. 4.5 Bandübergänge für Diamant

	$E(KKR)$ $-E(PSP)$	$E(KKR)$ $-E(PERT)$	$E(KKR)$ $-E_2(NRSC)$	$E(PERT)$ $-E(PSP)$	$E_2(NRSC)$ $-E(PERT)$	$E_1(NRSC)$ $-E(PSP)$	
$T_{25}' - T_2'$	-0.8 $-2.6(\pm 1.7)$	-1.0 $-0.8(\pm 0.2)$	+0.5 $+0.7$	+1.8(± 1.7) $-0.2(\pm 0.4)$	-3.1(± 0.4) $-1.5(\pm 0.2)$	-1.7 -0.6	
$T_{25}' - T_{15}'$	-1.0 $-1.3(\pm 1.1)$	+0.6 $+1.15(\pm 0.1)$	+1.26 $+1.75$	+2.3(± 1.0) $+4.4(\pm 0.4)$	-2.6(± 1.0) $-1.6(\pm 0.1)$	-0.3 -1.2	
$T_{25}' - L_1$	-0.4 $\approx \pm 0.2$	-1.1 $-0.9(\pm 0.3)$	+0.7 $+0.3$	+1.0(± 1.4) (± 0.3)	+0.1 $+0.8(\pm 1.1)$	-1.4 -1.4	
$T_{25}' - \Delta_1$	-0.9 $-0.2(\pm 0.9)$	-1.5 $-0.2(\pm 0.9)$	+0.6 $+0.6$	-1.3(± 0.9) $-1.3(\pm 0.9)$	-1.2(± 0.3) $-0.8(\pm 0.9)$	-0.5 -2.7	
$L_3' - L_1$							
$L_3' - L_3$							
$X_4 - X_1$							

Tab. 4.6 Abweichungen der Ergebnisse aus OPW-, PSP- und KKR-Berechnungen für die Bandübergänge beim Diamant voneinander

4.13 Energiebandstruktur des grauen Zinns (α -Sn)

In den letzten Jahren ist die Energiebandstruktur des grauen Zinns, einer kubischen Modifikation des kristallinen Zinns, sowohl experimentell als auch theoretisch von mehreren Autoren [8, 9, 10, 40, 41] untersucht worden. Groves und Paul [40] wiesen nach, daß das graue Zinn im Gegensatz zu den anderen Elementen der 4. Gruppe des Periodensystems Germanium, Silizium und Diamant nicht ein Halbleiter, sondern ein Halbmetall ist. Bis dahin wurde es als Halbleiter mit einem direkten Übergang $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$ von 0.08 eV angesehen [42]. Groves und Paul [40] fanden für $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$ bei Vernachlässigung der Spin-Bahnwechselwirkung einen Wert von -0.16 eV. Die Berücksichtigung der Spinbahnwechselwirkung ergibt eine Aufspaltung des Termes Γ'_{25} in $\Gamma'^{3/2}_{25}$ und $\Gamma'^{1/2}_{25}$ derart, daß Γ'_2 zwischen beiden liegt [31].

Unsere KKR-Berechnung gibt den qualitativen Verlauf des Valenzbandes und der unteren Leitungsbänder richtig wieder. (Fig. 4.5).

In quantitativer Hinsicht unterscheiden sich die Ergebnisse aus den verschiedenen Bandstrukturberechnungen zum Teil erheblich. Um ein Maß für die Güte unserer eigenen Berechnungen zu bekommen, sollen unsere Ergebnisse wie bei Germanium, Silizium und Diamant mit den aus anderen Berechnungen und experimentellen Untersuchungen erhaltenen Ergebnissen verglichen werden. Analog zu den vorherigen Diskussionen findet man in Tab. 4.7 eine Zusammenstellung der wichtigsten Bandübergänge wie sie sich aus den einzelnen Berechnungen und dem Experiment ergeben und in Tab. 4.8 die Abweichungen der einzelnen Ergebnisse voneinander. Die Bedeutung der Bezeichnungen sind aus den vorherigen Diskussionen bekannt. Der konstante Wert des Außenraumpotentials wurde zu $V_0 = -1.348$ ryd berechnet.

Der Vergleich mit E_1 (NRSC) zeigt, daß die von uns berechneten Übergänge im Mittel um 0.5 eV kleiner sind. Die größten Differenzen zeigen die Terme $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$, $\Gamma'_{25}-L_1$ und L'_3-L_1 , also die Übergänge, die mit den potentialempfindlichen Zuständen Γ'_2 und L_1 gebildet werden. Besonders deutlich ist die Abweichung in $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$ mit 0.9 eV. Allerdings gibt hier der E_1 (NRSC)-Wert den experimentellen Sachverhalt, daß nämlich Γ'_2 kleiner als Γ'_{25} ist, nicht wieder.

E_1 (KKR) zeigt mit E (PERT) bessere quantitative Übereinstimmung als mit E_1 (NRSC). In den potential-unempfindlichen Übergängen sind die Abweichungen voneinander nicht größer als 0.2 eV. Die maximale Differenz in den potential-empfindlichen Termen finden wir im Übergang $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$ mit 0.5 eV. Der E (PERT)-Wert für $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$ wurde an den experimentellen Wert -0.16 eV angepaßt. In unseren Berechnungen liegt Γ'_2 zu tief. Wie bei Germanium, Silizium und Diamant sind die wesentlichen Unterschiede zwischen E (PERT) und E (PSP) im Übergang $\Gamma'_{25}-\Gamma'_{15}$ zu finden. Die E (PERT)-Werte sind in allen vier Substanzen für diesen Übergang um 0.5 eV kleiner als E (PSP). Diese systematische Diskrepanz zwischen E (PERT) und E (PSP) resultiert aus dem zugrunde liegenden Modell. Eine endgültige Entscheidung zwischen beiden Modellen auf Grund eindeutiger Interpretationen der optischen Spektren war bis heute noch nicht möglich. Auch der Vergleich von E_1 (KKR) mit E (PSP) zeigt die deutlichste Abweichung (0.6 eV) im Übergang $\Gamma'_{25}-\Gamma'_{15}$, während hierfür mit E (PERT) eine Übereinstimmung bis auf 0.1 eV erreicht wurde. Die von Cohen und Bergstresser angegebenen experimentellen Werte wurden mit Ausnahme von $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$ und $\Gamma'_{25}-\Gamma'_{15}$ durch E_1 (KKR) bis auf 0.3 eV approximiert. Eine Anpassung unserer Ergebnisse an $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2 = -0.16$ eV mit Hilfe einer Veränderung von V_0 führt zu keinem Erfolg. Zwar kann mit Hilfe von V_0 die Überlappung der Bänder in Γ genau dargestellt werden, jedoch muß dafür eine erhebliche Verschlechterung in allen anderen

	OPW			PSP	KKR			EXP
	1	2	3		4	5	6	
	$E_1(NRSC)$	$E_2(PERT)$	$E_3(BL)$		$E_4(PSP)$	$E_5(KKR)$ -1.348 Tpd	$E_6(KKR)$ -1.50 Tpd	$E_7(KKR)$ -9.45 Tpd
T_{25}'						+2.81	+4.26	
$T_{25}' - T_{25}'$	0.3	-0.16	0.41		-0.1	-0.63	-0.26	-0.2
$T_{25}' - T_{15}$	2.5	2.2	2.85		3.0	2.3	+1.9	2.9
$T_{25}' - L_1$	0.7	0.32	1.05		0.6	0.05	-0.29	0.3
$T_{25}' - X_1$	1.5	1.1	1.96		1.1	1.0		
$T_{25}' - \Delta_1^m$	1.3	0.9						
$T_{25}' - \Delta_1^{1/2}$						1.0	0.56	
$L_3' - L_1$	1.7	1.4	0.72		1.4	1.04	0.81	0.85
$L_3' - L_3$	4.7	4.4	3.61		4.4	4.3	3.86	3.97
$X_4 - X_1$	3.7	3.4	3.95		3.1	3.2		3.5

Tab. 4.7 Mit Hilfe der OPW-, PSP- und KKR-Methode berechnete Bandübergänge für graues Zinn

	$E_i(KKR)$ $-E_o(EXP)$	$E(PERT)$ $-E_o(EXP)$	$E_i(NRSC)$ $-E_o(EXP)$	$E_i(NRSC)$ $-E_i(KKR)$	$E(PERT)$ $-E_i(KKR)$	$E_i(KKR)$ $-E(PSP)$	$E(PERT)$ $-E_i(NRSC)$	$E(PERT)$ $-E(PSP)$	$E_i(NRSC)$ $-E(PSP)$	
$T_{2s}' - T_{2s}'$	-0.43	+0.04	+0.46	+0.93	+0.47	-0.53	-0.46	-0.06	+0.4	
$T_{2s}' - T_{1s}$	-0.6	-0.7	-0.4	+0.2	-0.1	-0.7	-0.30	-0.8	-0.5	
$T_{2s}' - L_1$	-0.25	+0.02	+0.4	+0.65	+0.28	-0.55	-0.38	-0.28	+0.1	
$T_{2s}' - X_1$				+0.5	+0.1	-0.1	-0.4	0	+0.4	
$T_{2s}' - \Delta_1$				+0.3	-0.1		-0.4			
$L_3' - L_1$	-0.36	0	+0.3	+0.66	+0.36	-0.36	-0.3	0	+0.3	
$L_3' - L_3$	+0.1	+0.2	+0.5	+0.4	+0.1	-0.1	-0.3	0	+0.3	
$X_4 - X_1$	-0.3	-0.1	+0.2	+0.5	+0.2	+0.1	-0.3	+0.3	+0.6	

Tab. 4.8 Abweichungen der Ergebnisse aus OPW-, PSP- und KKR-Berechnungen für die Bandübergänge des grauen Zinn voneinander

Übergängen in Kauf genommen werden. Insbesondere der Übergang $\Gamma'_{25}-L_1$ wird dann qualitativ falsch ($\Gamma'_{25}-L_1 < 0$). Zusammenfassend ergibt sich folgendes:

1. Die qualitative Übereinstimmung von E_1 (KKR) mit E_0 (EXP), E (PERT) und E (PSP) ist bis auf 0.5 eV gegeben.
2. Der wesentliche Unterschied zwischen E_1 (KKR), E (PERT) und E (PSP) liegt in $\Gamma'_{25}-\Gamma_{15}$ und $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$.
3. Das berechnete Außenraumpotential $V_0 = -1.348$ ryd ergibt die mit unserer Methode optimal erreichbare Approximation an das Experiment.
4. Die Breite des Valenzbandes beträgt 10.9 eV.

4.14 Zusammenfassende Bemerkungen zu den KKR-Berechnungen an Ge, Si, C und α -Sn

An dieser Stelle sollen die wesentlichen Merkmale unserer Berechnungen an Ge, Si, C und α -Sn nochmals zusammengefaßt werden. Die vorherigen Diskussionen haben gezeigt, daß die Anwendung der KKR-Methode auf die vier kubischen Elementhalbleiter sehr unterschiedliche Erfolge bringt. Die mit Hilfe dieser Methode berechneten Interbandübergänge an α -Sn und Diamant sind in qualitativer Hinsicht in den meisten Übergängen in guter Übereinstimmung (0.5 eV) mit dem Experiment einerseits und den mit Hilfe anderer Methoden gewonnenen Ergebnissen andererseits. Der negative Wert für $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$ bei α -Sn kommt in unseren Berechnungen um 0.5 eV zu groß heraus. Der metallische Charakter des α -Sn wird jedoch durch unsere Berechnungen wiedergegeben.

An Ge und Silizium versagt die KKR-Methode in einigen wesentlichen Punkten. Die mit den nach Herman [33] und Phillips [31] potential-empfindlichen Termen Γ'_2 und L_1 gebildeten Übergänge werden nicht richtig erfaßt. So finden wir beim Ge und Si eine Vertauschung der Termreihenfolge Γ'_{25}, Γ'_2 bzw. Γ'_{15}, Γ'_2 , d.h. Germanium wird als Metall gefunden, während in Silizium das experimentell gesicherte indirekte Gap nicht durch Γ und Δ , wie es sein sollte, sondern durch Γ und L gebildet wird. Die Vertauschung der Terme Γ'_{15} und Γ'_2 beim Silizium weist auch das E(NRSC)-Modell von Herman auf. Die Leitungsbandterme Γ'_2 und L_1 erwiesen sich, übereinstimmend mit der Erfahrung, als sehr beweglich beim Übergang von einem Halbleiter zum anderen. So wandert z.B. Γ'_2 bezüglich Γ'_{25} von positiver Energie (11.7 eV) beim Diamant zu negativer Energie (-0.63 eV) beim α -Sn. Dagegen bleibt das Valenzband relativ stabil.

Es sei nochmals betont: Allein die schlechte Wiedergabe der Leitungsbandterme Γ'_2 und L_1 in Ge und Si verhindert eine qualitativ vernünftige Berechnung der Energiebänder dieser Stoffe durch die KKR-Methode.

Im Falle α -Sn und Diamant erhalten wir qualitativ richtige Ergebnisse.

Die Gründe für das Versagen des KKR-Verfahrens Ge und Si sollen im Anschluß an die Diskussion der Ergebnisse, die wir für einige kub. III-V-Verbindungen erhalten haben, untersucht werden.

4.15 Allgemeine Bemerkungen zur Energiebandstruktur von Zinkblendehalbleitern (III-V-Verbindungen)

Die Charakteristika der Bandstruktur der Diamant-Halbleiter, die sich aus der Symmetrie des entsprechenden Gitters ergeben, bleiben - unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung - beim Übergang von den Diamanthalbleitern zu den Zinkblendehalbleitern bis auf eine Ausnahme erhalten [43]. Infolge des Fehlens eines Symmetriezentrums spaltet der beim Diamantgitter zweifach entartete Term X_1 im Punkte X in die beiden einfachen Terme X_1 und X_3 auf. Infolgedessen können bei den Zinkblendegittern innerhalb des Valenz- und Leitungsbandes verbotene Energiezonen auftreten. Die Reihenfolge der Energiebänder und die Lage der Bandextrema in den III-V-Verbindungen sind aus einfachen Analogiebetrachtungen zu den Elementhalbleitern der 4. Gruppe des Periodensystems nicht zu gewinnen. Fig. 4.10 zeigt das qualitative Bild der Bandstruktur von Zinkblendehalbleitern in Γ , X, L auf Δ und Λ .

Die Valenzbandstruktur ist in allen III-V-Verbindungen ähnlich. Das Valenzbandmaximum liegt stets bei $\vec{k} = 0$ und wird gebildet durch den dreifach entarteten p-Term Γ_{15} . In der Leitungsbandstruktur tritt für die verschiedenen Stoffe eine unterschiedliche "Fenistruktur" auf. So ist z.B. der Übergang $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ sowie die Lage der Bandextrema abhängig vom betrachteten Kristall.

Diese quantitativen Einzelheiten sollen in den folgenden Abschnitten betrachtet werden. Ausführliche Berechnungen an einigen III-V-Verbindungen liegen vor von Cohen und Bergstresser [10]. Sie wurden mit Hilfe der Pseudopotentialmethode gewonnen. Die Anpassung an das Experiment erfolgte mit Hilfe von 6 Formfaktoren - 3 symmetrischen und 3 antisymmetrischen. Die 3 symmetrischen Formfaktoren wurden von den Berechnungen an den entsprechenden isoelektronischen Halbleitern der 4. Gruppe des

Periodensystems übernommen. Die drei antisymmetrischen wurden für jeden Stoff einzeln bestimmt, indem die Übergänge in der Nähe der verbotenen Zone bis auf 0.1 eV - 0.2 eV und alle anderen wichtigen Übergänge in Symmetriepunkten bis auf 0.5 eV in Übereinstimmung mit den experimentellen Werten gebracht wurden. Neben den PSP-Berechnungen liegen noch $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Berechnungen an GaP, GaAs, AlSb, InP vor [44]. Auch diese wurden mit Hilfe von empirischen Parametern angepaßt.

Unsere KKR-Berechnungen wurden durchgeführt an den III-V-Verbindungen AlP, GaP, GaAs, GaSb, InAs, InSb, InP. Das Außenraumpotential V_0 wurde wie bei den Diamanthalbleitern durch Mittelung über die atomaren Potentiale im Außenraum einer Einheitszelle berechnet. Die mit diesem berechneten V_0 gewonnenen Ergebnisse führen zu den E_1 (KKR)-Werten in Tab. 4.9. Es wurde versucht, die E_1 (KKR)-Werte durch Veränderung von V_0 , wenn nötig, in bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zu bringen. Diese angepaßten Ergebnisse führen zu E_2 (KKR) in Tab. 4.9. Zum Vergleich mit unseren Berechnungen sind in Tab. 4.9 ferner die von C+B und Cardona und Pollak berechneten wichtigsten Interbandübergänge eingetragen. Bei der Prüfung unserer KKR-Berechnungen wollen wir uns in erster Linie auf die von C+B berechneten Interbandübergänge und auf die von ihnen angegebenen experimentellen Daten E_0 (EXP) beziehen. Diese sind sicherlich nicht in allen Fällen endgültig gesichert. Wichtig ist jedoch, daß die Breite der verbotenen Zone experimentell genau bekannt ist.

4.16 Ergebnisse für die Galliumverbindungen GaAs, GaP, GaSb

a) GaAs

GaAs ist eine isoelektronische Verbindung zu Ge. In ihren Eigenschaften weisen beide große Ähnlichkeit miteinander auf. Die Gitterkonstante ist in beiden Substanzen fast gleich, nämlich $10.68 r_B$ bzw. $10.67 r_B$.

Das Außenraumpotential V_0 wurde zu -1.319 ryd berechnet. Damit ergibt sich folgendes Bild. Qualitativ wird die Valenzband- und untere Leitungsbandstruktur in Δ , X, L auf und Λ richtig wiedergegeben. Das Valenzbandmaximum liegt bei $\vec{k} = 0$ und wird gebildet durch Γ_{15} . Es liegt um 1.3 eV oberhalb des durch V_0 definierten Nullpunktes. Das unterste Leitungsbandminimum wird gebildet durch Γ_1 . Der Wert des Gaps $\Gamma_{15}-\Gamma_1 = 0.67$ eV ist um 0.7 eV kleiner als der experimentelle Wert. Ein weiteres Leitungsbandminimum liegt nach unseren Berechnungen in L. Der Übergang $\Gamma_{15}-L_1 = 1.6$ eV stimmt mit C+B und P+C bis auf 0.1 eV bzw. 0.4 eV überein. Die Valenzbandaufspaltung $X_1 - X_3 = 4.4$ eV liegt in der von C+B (4.0 eV) berechneten Größenordnung. Die Aufspaltung des Leitungsbandes $X_1 - X_3 = 0.54$ eV ist um 0.14 eV größer als $E_0(\text{EXP})$ und um 0.24 eV größer als $E(\text{PSP})$. Der von Cardona und Pollak angegebene Wert von 1.1 eV weicht davon erheblich ab. Die wesentlichen Unterschiede zu den experimentellen Werten liegen in $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ (0.7 eV), $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$ (0.53 eV), $\Gamma_{15}-X_1$ (0.54 eV) und $L_3^1-L_3$ (0.46 eV). Die anderen Übergänge zeigen Übereinstimmung mit $E_0(\text{EXP})$ von 0.2 eV.

Durch Veränderung von V_0 um 0.11 ryd auf -1.43 ryd kann die Annäherung an die experimentellen Werte verbessert werden. Mit Ausnahme von $\Gamma_{15}-\Gamma_1 = 0.80$ eV und $X_1-X_5 = 4.0$ finden wir die experimentellen Daten bis auf 0.2 eV approxi-

miert. Der Vergleich mit E(PSP) zeigt die deutlichsten Differenzen in $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ (0.6 eV) und $L_3'-L_3$ (0.6 eV). Allerdings gibt E(PSP) den Übergang $L_3'-L_3$ sehr schlecht wieder. Die Unterschiede von E_2 (KKR) und E(PSP) in den anderen Übergängen sind kleiner als 0.3 eV. Bemerkenswert ist die Gleichheit von E(PSP) und E_2 (KKR) in X_1-X_5 . Wünschenswert wäre es, das Gap $\Gamma_{15}-\Gamma_1 = 1.4$ eV genau anzupassen. Der Parameter V_0 reicht nicht aus, um dies zu erreichen ohne alle anderen Übergänge in unrealistischer Weise zu verändern.

Zusammenfassung:

- 1) Qualitativ wird die Bandstruktur von GaAs durch KKR richtig wiedergegeben.
- 2) Für einen Wert $V_0 = -1.43$ ryd erhalten wir die bestmögliche Übereinstimmung zwischen E (KKR), E_0 (EXP) und E (PSP) (besser als 0.5 eV).
- 3) Der Übergang $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ ist mit V_0 nicht anzupassen, ohne die anderen Übergänge wesentlich zu verschlechtern. Für $V_0 = -1.43$ eV beträgt der relative Fehler in $E_6 = \Gamma_{15}-\Gamma_1$ 43%.

b) GaP

Galliumphosphid kann man sich vorstellen als eine isoelektronische III-V-Verbindung zu einem hypothetischen Mischkristall $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ [43]. Unsere Berechnungen basieren auf einem gemittelten $V_0 = -1.378$ ryd. Wir erhalten folgende Ergebnisse:

Wie bei allen kubischen III-V-Verbindungen bildet der dreifache Term Γ_{15} das Valenzbandmaximum. Γ_{15} finden wir um

1.22 eV oberhalb des durch V_0 definierten Energienullpunktes. Im Gegensatz zu GaAs ergeben sich für GaP keine qualitativ richtigen Ergebnisse an den Bandkanten. Übereinstimmend mit den Berechnungen an GaAs finden wir auch beim GaP den Übergang $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ bedeutend zu klein (1.2 eV). Das Auftreten des untersten Leitungsbandminimums in Γ ($\vec{k} = 0$) steht im Widerspruch zur Erfahrung, wonach GaP ein indirektes GaP $\Gamma_{15}-X_1 = 2.2$ eV hat. Die Valenzbandaufspaltung X_1-X_3 beträgt 4.13 eV. Der Unterschied zu $E_0(\text{EXP})$ in der Leitungsbandaufspaltung $X_1-X_3 = 0.30$ eV beträgt 0.17 eV. C+B berechneten 0.40 eV. Sehr gute Annäherung (bis auf 0.2 eV) an $E(\text{PSP})$ finden wir in $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$, L'_3-L_1 , X_5-X_1 , X_1-X_3 ; in $\Gamma_{15}-X_1$ beträgt die Abweichung 0.5 eV. Der wesentliche Unterschied zu $E_0(\text{EXP})$ und auch zu $E(\text{PSP})$ liegt im Übergang $\Gamma_{15}-\Gamma_1$, der bei uns um ungefähr 1.2 eV zu klein wird. In allen anderen Fällen weisen $E_0(\text{EXP})$ und $E_1(\text{KKR})$ Gleichheit bis auf mindestens 0.5 eV auf. Die Weite des Valenzbandes ist mit 12.0 eV etwas größer als bei GaAs.

Bei GaP können wir unsere Ergebnisse durch Veränderung von V_0 nicht verbessern. Zwar sind wir in der Lage, durch Wahl eines negativeren Wertes für V_0 , d.h. kleinerer Potentialschwelle, die Verhältnisse an der Bandkante qualitativ in Ordnung zu bringen, jedoch kann dann von einer vernünftigen Approximation in den meisten Übergängen nicht mehr die Rede sein. Die Wahl $V_0 = -1.513$ ryd z.B. ergibt eine Vergrößerung von $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ um 0.07 eV. Das Valenzbandmaximum liegt dann um 2.67 eV oberhalb des Energienullpunktes. Entschieden schlechter als vorher werden die Übergänge X_5-X_1 , L'_3-L_1 , X_1-X_3 (s. Tab. 4.9).

Zusammenfassung:

- 1) Die Verhältnisse an der Bandkante (indirektes Gap, direk-

ter Übergang $\Gamma_{15}-\Gamma_1$) werden bei vernünftiger Wahl des V_0 weder quantitativ noch qualitativ durch die KKR-Methode richtig wiedergegeben.

- 2) Für das berechnete $V_0 = -1.378$ ryd stimmen mit Ausnahme von $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ alle Übergänge mindestens bis auf 0.5 eV mit C+B und dem Experiment überein.
- 3) Durch Veränderung von V_0 ist es nicht möglich, den Übergang $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ in Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert zu bringen, ohne die anderen Übergänge erheblich zu verschlechtern.

c) GaSb

Unsere $E(\text{KKR})$ -Werte für GaSb erhielten wir für $V_0 = -1.332$ ryd. Ein Blick auf Tab. 4.9 macht sofort die Abweichungen von $E_0(\text{EXP})$ und $E(\text{PSP})$ deutlich. Für unser berechnetes V_0 erhalten wir einen Übergang $\Gamma_{15}-\Gamma_1 = -0.14$ eV. Der experimentelle Wert beträgt 0.8 eV. Ähnlich wie beim Ge erweist sich GaSb für den berechneten Wert V_0 als Metall. Auch die anderen Übergänge - mit Ausnahme von $L_3'-L_3$, X_1-X_3 - zeigen erhebliche Differenzen zu den Werten $E_0(\text{EXP})$ und $E(\text{PSP})$. Durch geeignete Wahl von V_0 könnte sicherlich eine bessere Übereinstimmung mit $E_0(\text{EXP})$ und $E(\text{PSP})$ erzielt werden. Das wurde nicht versucht; Wichtig ist die Feststellung, daß unter den untersuchten Ga-Verbindungen GaSb die schlechtesten Ergebnisse aufweist. Für berechnetes V_0 stimmten bei GaAs und GaP zumindest die Übergänge oberhalb der Bandkante. Ferner war der Fehler in $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ bei GaAs und GaP nicht so groß wie für GaSb. Wie wir später feststellen werden, ist diese Tatsache erklärbar und für die Beurteilung der KKR-Methode von Bedeutung.

4.17 Ergebnisse für AlP

Aluminiumphosphid ist die isoelektronische III-V-Verbindung zu Si. Weder theoretisch noch experimentell ist die Bandstruktur von AlP hinreichend gut bekannt. Von Grimmeis, Kischio und Rabenau [45] wurde experimentell die Breite der verbotenen Zone mit 2.42 eV gemessen. Eine Bandstrukturberechnung an AlP in Γ , X, L wurde von Bassani und Yoshimine durchgeführt [46]. Fig. 4.8 zeigt die von uns mit einem Wert $V_0 = -1.39$ ryd berechnete Struktur des Valenzbandes und der unteren Leitungsbander in den Punkten Γ , X, L, $\Delta = (0,0,1/2) \frac{2\pi}{a} \cdot \Delta = (0,0,0.9)$ und in drei Punkten der Λ -Achse. Die von uns berechneten Punkte sind durch einen Kreis in Fig. 4.8 gekennzeichnet. Wegen fehlender Vergleichsmöglichkeiten mit experimentellen Werten soll an dieser Stelle über die Ergebnisse an AlP nur kommentarlos berichtet werden. Das Leitungsbandminimum liegt in Γ und wird gebildet von Γ_1 . Das in Γ gefundene Gap $\Gamma_{15}-\Gamma_1 = 3.6$ eV zeigt große Ähnlichkeit mit dem experimentell gefundenen Wert von 2.42 eV. Die Aufspaltung X_1-X_3 des Leitungsbandes liegt mit 0.5 eV in der auch bei den anderen Zinkblendehalbleitern gefundenen Größenordnung. Die Breite der verbotenen Zone innerhalb des Valenzbandes in X beträgt $X_1-X_3 = 5.43$ eV. Die von Bassani und Yoshimine gefundenen Aufspaltungen X_1-X_3 des Leitungs- bzw. Valenzbandes (0.67 eV, 2.4 eV) weichen von unseren Ergebnissen deutlich ab.

Als Weite des Valenzbandes erhalten wir 11.24 eV, was in der Größenordnung des Wertes von Si (11.45 eV) liegt. Das Maximum des Valenzbandes Γ_{15} liegt um 0.73 eV oberhalb des Energienullpunktes. Im Gegensatz zu B+Y liegt bei uns der Leitungsbandterm Γ_1 unterhalb Γ_{15} . B+Y erhalten für AlP ein indirektes Gap $\Gamma_{15}-X_1$, welches ungefähr 3.6 eV groß ist.

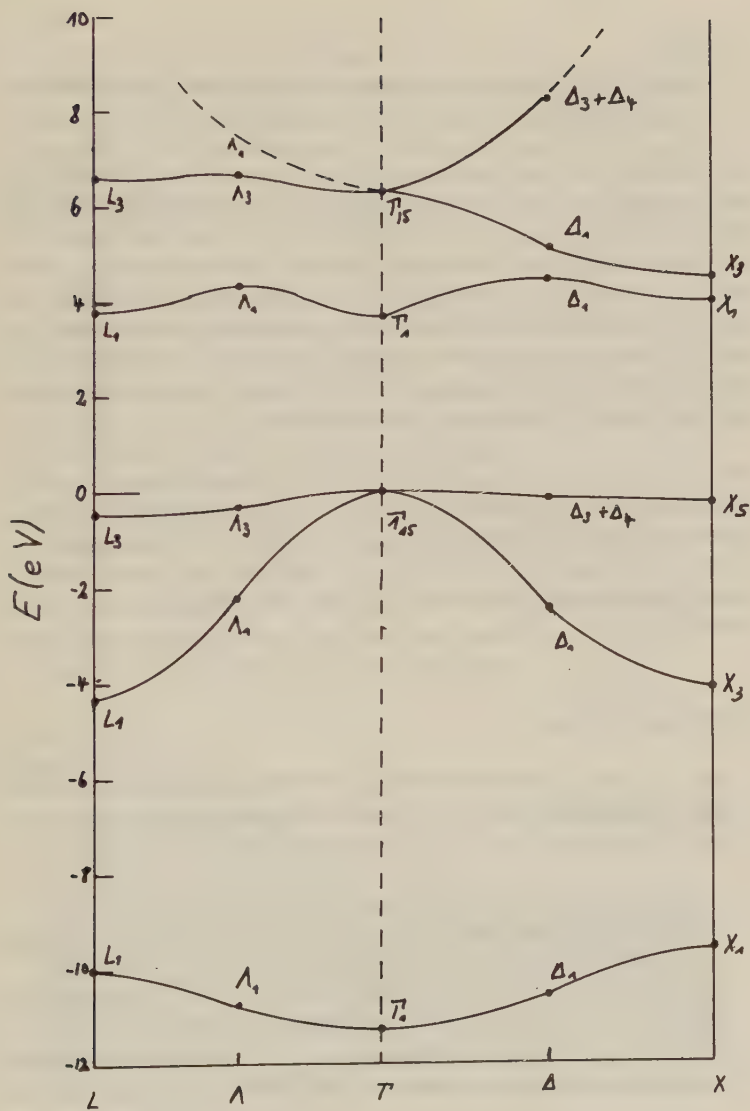


Fig. 4.8 Bandstruktur von AlP
• berechnete Werte

4.18 Ergebnisse für die drei Indiumverbindungen InSb, InP und InAs

Die Berechnungen der Energiezustände in den drei Indiumverbindungen InSb, InAs und InP erweisen sich im Falle InAs und InP als erfolgreicher als an den bisher besprochenen Galliumverbindungen und an den Diamanthalbleitern. Im Gegensatz zu GaSb, GaP, GaAs kann man im Falle von InP, InAs durch geeignete Wahl des V_0 die Breite der verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitungsband genau anpassen, ohne die relativ gute Übereinstimmung mit $E_0(\text{EXP})$ in den anderen Übergängen, die wir schon für das berechnete V_0 erhalten, zu zerstören.

Fig. 4.9, 4.10, 4.11 zeigen die Struktur des Valenzbandes und die unteren Leitungsbänder nach C+B in X, Γ , L und auf Δ und Λ . Das unterste Valenzband X_1 , Γ_1 , L_1 stammt in jedem der drei Fälle aus unseren Berechnungen. Die außerdem von uns berechneten Energieeigenwerte wurden in den Abbildungen durch Kreise gekennzeichnet.

a) InSb (Fig. 4.9)

InSb ist die isoelektronische III-V-Verbindung zu α -Sn. Für den berechneten Wert $V_0 = -1.327$ ryd erhalten wir für InSb ein direktes Gap in Γ : $\Gamma_{15} - \Gamma_1 = 0.24$ eV.

Der experimentelle Wert von 0.5 eV wird bis auf 0.26 eV approximiert. Das nächst höhere Leitungsbandminimum erscheint in L. Die von uns berechneten Übergänge $\Gamma_{15} - L_1$ und $\Gamma_{15} - X_1$ sind um 0.5 bzw. 0.6 eV kleiner als in E(PSP). Das Leitungsband X_1 , Γ_1 , L_1 liegt bei C+B gegenüber KKR um 0.3 bis 0.6 eV tiefer, weil C+B den Übergang $\Gamma_{15} - \Gamma_1$ an den experimentellen Wert von 0.5 eV bis auf 0.1 eV anpassen konnten. Ebenso

rühren die großen Differenzen in $\Gamma_{15}-L_1$ und $\Gamma_{15}-X_1$ zwischen $E(\text{PSP})$ und $E_1(\text{KKR})$ daher. In den anderen Übergängen erhalten wir gute Übereinstimmung mit $E(\text{PSP})$. Während sie in $L_3'-L_3$ und X_1-X_3 (Aufspaltung des Leitungsbandes bis auf 0.1 eV, in $L_3'-L_1$ bis auf 0.3 eV gegeben ist, finden wir den maximalen Unterschied gegenüber $E(\text{PSP})$ in $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$ mit 0.5 eV.

Der experimentelle Wert von 3.7 eV für $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$ wird von $E_1(\text{KKR})$ bis auf 0.06 eV approximiert. Abgesehen von $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ und X_5-X_1 , die sich um 0.26 bzw. 0.9 eV von $E_0(\text{EXP})$ unterscheiden, stellen wir sehr gute Übereinstimmung mit $E_0(\text{EXP})$ fest; in $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$, $L_3'-L_1$, X_1-X_3 ist eine solche bis auf 0.1 - 0.2 eV gegeben. Mit $E(\text{PSP})$ stimmen wir hier bis auf 0.4 eV überein. Die Weite des Valenzbandes beträgt 10 eV und als Aufspaltung des Valenzbandes X_1-X_3 erhalten wir 3.23 eV; sie ist kleiner als bei den Galliumverbindungen.

Eine Anpassung des direkten Gaps an den experimentellen Wert ist auch hier nur möglich, wenn man eine Verschlechterung der anderen Übergänge in Kauf nimmt.

Zusammenfassung:

- 1) Die KKR-Methode ergibt für InSb nur ein qualitativ richtiges Bild der Bandstruktur.
- 2) Mit Hilfe des berechneten V_0 ergibt sich eine Approximation von $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ bis auf 0.26 eV. Die Übereinstimmung von $E_1(\text{KKR})$ mit $E_0(\text{EXP})$ ist bis auf 0.1 - 0.2 eV in $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$, $L_3'-L_1$, X_1-X_3 gegeben. Die einzige Abweichung, die größer als 0.3 eV ist, finden wir für X_1-X_5 mit 0.9 eV.
- 3) Eine Verbesserung der Ergebnisse durch Variation des V_0 ist nicht möglich.

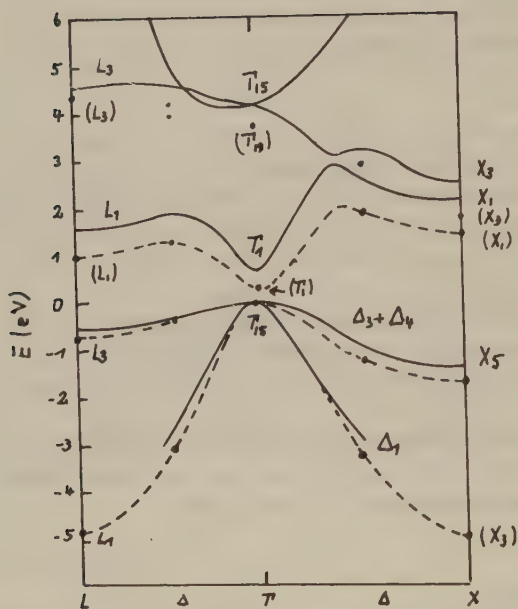


Fig. 4.9 Bandstruktur von InSb nach C+B (10)

• berechnete KKR- Werte

b) InP

InP ist isoelektronisch zu Ge. Die besten Werte erhalten wir nicht für das berechnete $V_0 = -1.336$ ryd. Eine geringe Veränderung um 0.06 ryd ergibt jedoch schon eine genaue Übereinstimmung im Gap $\Gamma_{15}-\Gamma_1 = 1.4$ eV mit dem experimentellen Wert. Die von C+B angegebenen experimentellen Werte für L'_3-L_1 , L'_3-L_3 , X_1-X_3 (LB) und X_5-X_1 sind von E_2 (KKR) sehr gut wiedergegeben. Völlige Übereinstimmung finden wir in X_1-X_3 und X_5-X_1 . Bis auf eine Ausnahme sind die Unterschiede zwischen E_0 (EXP) und E_2 (KKR) nicht größer als 0.2 eV. Sehr auffällig ist die sehr große Differenz (1.4 eV) in $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$. Der Vergleich mit E(PSP) bringt zum Teil deutliche Unterschiede. So sind zum Beispiel in L'_3-L_3 , X_5-X_1 und $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$ die Abweichungen voneinander größer als 0.5 eV (0.8 eV, 0.6 eV, 1.2 eV). Im Falle von L'_3-L_3 und X_5-X_1 approximierten die E_2 (KKR)-Werte die experimentellen Ergebnisse sehr gut. Der große Unterschied zwischen E(PSP) und E(KKR) in $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$ ist verständlich, weil C+B diesen Übergang angepaßt haben.

Die Valenzbandaufspaltung X_1-X_3 beträgt 5.29 eV und als Weite des Valenzbandes finden wir 11.0 eV.

Zusammenfassung:

- 1) Beim InP kann mit Hilfe des V_0 der Übergang $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ genau angepaßt werden.
- 2) Es ist nur eine geringe Korrektur (0.06 ryd) am berechneten V_0 -Wert nötig, um optimale Ergebnisse zu erhalten.
- 3) Wir erhalten in den meisten Übergängen eine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten bis auf 0.2 eV. Eine deutliche Ausnahme davon ist $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$, wo der Unterschied mit 1.4 eV sehr groß ist.

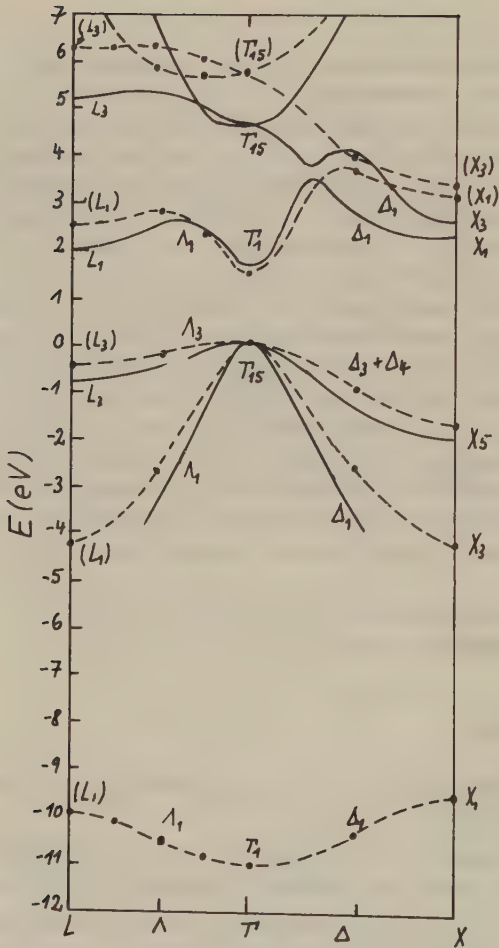


Fig. 4.10 Bandstruktur von InP nach G+B (10)
• berechnete KKR-Werte

c) InAs

Genau wie beim InP mußte auch beim InAs eine Korrektur des berechneten $V_0 = -1.282$ ryd um 0.13 ryd erfolgen, um das Gap genau anzupassen. Dann ergibt sich $\Gamma_{15}-\Gamma_1 = 0.47$ eV. Das unterste Leitungsbandminimum wird durch Γ_1 gebildet. Außer $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$ sind alle Übergänge bis auf mindestens 0.4 eV in Übereinstimmung zum experimentellen Wert: $\Gamma'_{15}-\Gamma_1$ (0 eV), L'_3-L_1 (0.3 eV), L'_3-L_3 (0.4 eV), X_5-X_1 (0.4 eV), X_1-X_3 (0.1 eV). Der neben $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ nächst größere Übergang ist $\Gamma_{15}-L_1 = 1.9$ eV. Die Übereinstimmung mit $E(\text{PSP})$ ist mindestens bis auf 0.5 eV gegeben (Ausnahme: $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$). Genau wie beim InP ist auch hier die Abweichung in $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$ von $E_0(\text{EXP})$ mit 0.7 eV und von $E(\text{PSP})$ mit 0.6 eV am größten. Die Aufspaltung des Valenzbandes X_1-X_3 beträgt 4.46 eV. Als Weite des Valenzbandes erhalten wir 11.43 eV.

Zusammenfassung:

- 1) Eine Korrektur des berechneten V_0 um 0.13 eV ergibt Anpassung in $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ an den experimentellen Wert von 0.47 eV.
- 2) Die Übereinstimmung mit $E_0(\text{EXP})$ und $E(\text{PSP})$ ist mit Ausnahme von $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$ bis auf mindestens 0.5 eV gegeben.
- 3) Die auffälligen Unterschiede in $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$ zwischen $E(\text{KKR})$ und $E_0(\text{EXP})$ und $E(\text{PSP})$ können auf einer noch nicht endgültigen experimentellen Entscheidung für diesen Übergang beruhen.

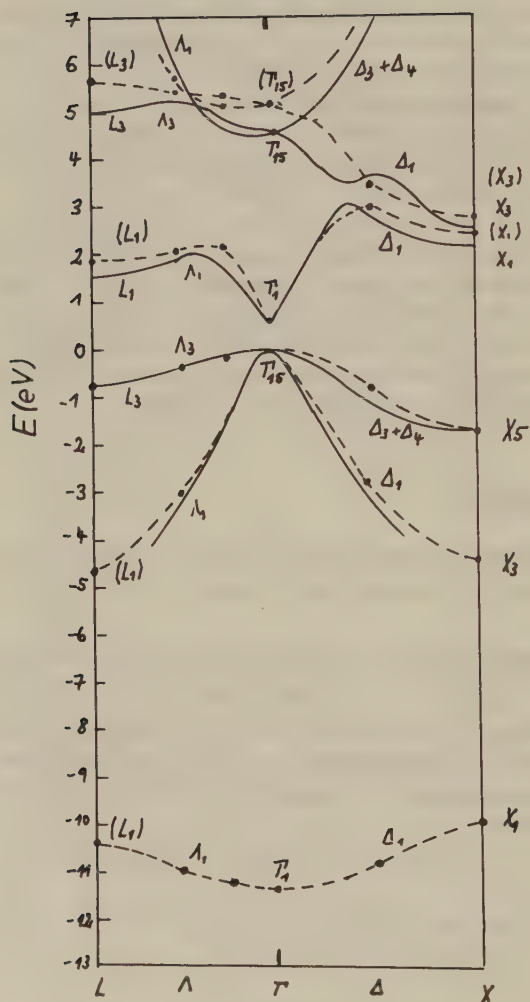


Fig. 4.11 Bandstruktur von InAs nach C+B (10)

• berechnete KKR-Werte

		$\overline{T}_{15} - \overline{T}_1$	$\overline{T}_{15} - \overline{T}_{15}$	$\overline{T}_{15} - L_1$	$\overline{T}_{15} - X_1$	$\overline{T}_{15} - \Delta_1$	$L_3' - L_1$	$L_3' - L_3$	$X_5 - X_1$	$X_1 - X_3$
ACP	$E_1(KKR)$	2.58	6.34	3.8	4.1	4.5	4.3	7.3	5.65	0.5
	$E_1(KKR)$	1.64	5.47	2.6	2.7	3.3	3.33	7.0	4.6	0.47
	$E_1(PSP)$	2.8	5.3	2.7	2.2	3.6	3.6	6.4	4.6	0.4
	$E_0(Exp)$	2.8	4.9	2.7	2.3	3.6	3.6	6.7	5.1	0.3
GaP	$E_1(KKR)$	0.14	3.37	0.42	0.98	2.3	1.34	5.16	3.4	0.55
	$E_1(PSP)$	0.8	4.4	1.6	2.1	2.3	2.3	5.6	3.8	0.4
	$E_0(Exp)$	0.8	4.0	1.1	2.1	1.8	1.8	5.4	4.1	0.4
	$E_1(KKR)$	0.67	5.13	1.64	2.44	2.84	2.49	6.9	4.4	0.54
GaAs	$E_2(KKR)$	0.80	4.74	1.51	2.04	2.6	2.38	6.6	4.0	0.5
	$E_1(PSP)$	1.4	4.5	1.7	1.8	2.6	2.6	6.0	4.0	0.3
	$E_1(Exp)$	1.4	4.6	2.1	1.9	2.1	2.9	6.7	4.5	1.1
	$E_1(KKR)$	0.24	3.64	0.98	1.37	1.8	1.8	5.2	3.1	0.4
$\overline{T}_{15} Sb$	$E_2(KKR)$	0.31	3.3	0.7	1.2	1.5	1.5	4.7	3.0	0.27
	$E_1(PSP)$	0.6	4.1	1.5	2.0	2.1	2.1	5.1	3.5	0.3
	$E_0(Exp)$	0.5	3.7	1.5	2.0	2.0	2.0	5.6	4.0	0.5
	$E_1(KKR)$	1.6	5.9	2.76	3.44	3.37	3.37	7.1	4.95	0.4
$\overline{T}_{15} P$	$E_2(KKR)$	1.4	5.8	2.5	3.1	3.0	3.0	6.8	4.8	0.3
	$E_1(PSP)$	1.6	4.6	2.0	2.3	2.8	2.8	6.0	4.2	0.3
	$E_0(Exp)$	1.4	4.4	2.1	2.3	3.1	3.1	6.6	4.8	0.3
	$E_1(KKR)$	0.77	5.7	2.1	3.2	2.4	2.6	6.7	4.8	0.4
$\overline{T}_{15} As$	$E_2(KKR)$	0.47	5.2	1.9	2.4	2.6	2.6	6.5	4.1	0.4
	$E_1(PSP)$	0.5	4.6	1.6	2.1	2.3	2.3	5.7	3.9	0.4
	$E_0(Exp)$	0.47	4.5	1.6	2.1	2.3	2.3	6.1	4.5	0.5

Tab. 4.9 Bandübergänge für einlige III-V-Verbindungen

5. BINDUNGSVERHÄLTNISSE IN DIAMANT- UND ZINKBLENDEHALBLEITERN

5.1 Homöopolare, heteropolare, neutrale Bindung

Die im Diamantgitter kristallisierenden Elemente C, Ge, Si und α -Sn gehören zur 4. Gruppe des Periodensystems und besitzen infolgedessen vier Valenzelektronen. Die Bindung zwischen den einzelnen Atomen des Gitters ist eine reine Valenzbindung. Jedes Atom ist von vier nächsten Nachbarn umgeben und trägt mit vier Elektronen zur Bindung bei. Je zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin bilden eine "Elektronenbrücke", deren Schwerpunkt im Falle des Diamantgitters in der Mitte zwischen zwei Atomen liegt. Diese covalente bzw. homöopolare Bindung wird durch sp^3 -Wellenfunktionen beschrieben.

Im Gegensatz zu den Elementen der 4. Gruppe des periodischen Systems haben die III-V-Verbindungen einen weniger symmetrischen Aufbau. Das Zinkblendegitter ist aus verschiedenen Bausteinen aufgebaut. Die Einheitszelle enthält als Basisatome je ein Atom aus der III. und aus der V. Gruppe des Periodensystems. Da die Summe der Valenzelektronen zweier benachbarter Atome immer 8 ist, stehen zur Bindung jedem Atom im Mittel ebenfalls vier Elektronen zur Verfügung. Auch hier kann also eine Elektronenbrückenbindung aufgebaut werden. Infolge des Aufbaues der III-V-Verbindungen aus verschiedenen Bausteinen A^{III} und B^V ist nicht zu erwarten, daß der Schwerpunkt der Elektronenbrücken genau in der Mitte zwischen den nächsten Nachbarn liegt. Die Bindung wird nicht rein homöopolar wie in den Diamantgittern sein, sondern zusätzlich einen ionischen Bindungsanteil haben. Im Extremfall der reinen heteropolaren Bindung gibt ein Partner seine Valenzelektronen an den anderen ab, so daß beide Atomsorten nun abgeschlossene Elektronenschalen besitzen. Die Gitterbausteine bestehen dann aus Ionen. [Für InAs würden das z.B. sein die Ionen In^{3+} und As^{3-}]. Die

Bindung wird durch die Coulomb'sche Anziehungskraft bewirkt. Im Falle der III-V- und II-VI-Verbindungen haben wir eine Mischung der extremen Bindungstypen covalent und heteropolar vorliegen. In diesem Zusammenhang ist der Begriff der neutralen Bindung wichtig.

Im Falle der homöopolaren Bindung befindet sich der Schwerpunkt der Elektronenbrücken in der Mitte zwischen den Ionen A^{3+} und B^{5+} . Die effektive Ladung der Gitteratome ist demnach $+e$. Formal kann die homöopolare Bindung dargestellt werden durch den Ausdruck $A^{-1} B^{+1}$.

Im Extremfall der heteropolaren Bindung kann man schreiben $A^{3+} B^{3-}$.

Zwischen diesen beiden Extremfällen gibt es einen stetigen Übergang. Sind die Elektronenbrücken gerade so polarisiert, daß die effektive Ladung der Gitteratome Null ist, dann sprechen wir von einer neutralen Bindung ($A^0 B^0$) [24].

Da viele Eigenschaften der III-V-Halbleiter denen der Diamant-halbleiter ähnlich sind, auf der anderen Seite aber auch deutliche Unterschiede zwischen beiden vorhanden sind, nimmt man an, daß in den Zinkblendehalbleitern eine vorwiegend homöopolare Bindung mit einem zusätzlichen ionischen Bindungsanteil existiert. Eine exakte Bestimmung dieses ionischen Bindungsanteils in den III-V- und II-VI-Verbindungen liegt bis heute noch nicht vor. Für einige Zinkblendehalbleiter gibt es jedoch derartige Abschätzungen, die in guter Übereinstimmung zu experimentellen Befunden sind. Für eine spätere Systematik unserer Ergebnisse wollen wir uns auf die Abschätzungen von Coulson, Redei und Stocker [47] und diejenigen von Folberth [48] stützen.

5.1.2 Die Abschätzungen von Coulson, Redei und Stocker [35]

Die homöopolare Bindung zwischen zwei Atomen wird durch sp^3 -Wellenfunktionen beschrieben, nämlich durch Linearkombination der sp^3 -Funktionen von Atom A und B:

$$\psi = \phi_A + \phi_B \quad (5.1)$$

Im Falle eines teilweise heteropolaren Anteils an der Bindung kann man schreiben:

$$\psi = \phi_A + \lambda \phi_B \quad (5.2)$$

Der Parameter λ wird durch ein Variationsverfahren bestimmt, und zwar durch die Forderung, daß die Gesamtenergie des betrachteten Systems ein Minimum sein soll. Eine Abschätzung für das zeitliche Mittel der Aufenthaltsdauer eines der Valenzelektronen an Atom B und A ergibt:

$$\frac{\lambda^2}{1+\lambda^2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{1+\lambda^2} \quad (5.3)$$

Da zur Bindung je vier Elektronen zur Verfügung stehen, halten sich am Atom B z.B. $\frac{8\lambda^2}{1+\lambda^2}$ Valenzelektronen im Mittel auf.

Im Falle der III-V-Verbindungen erhält man als effektive Ladung für das Atom A:

$$e_A^+ = \frac{3-5\lambda^2}{1+\lambda^2} e \quad (5.4)$$

Die Verallgemeinerung für $A^{8-N} B^N$ -Verbindungen lautet:

$$e_A^+ = \frac{(8-N) - N\lambda^2}{1 + \lambda^2} e, \quad (5.5)$$

wobei N die Anzahl der Valenzelektronen des metallischeren Partners angibt.

Die effektive Ladung von B ist:

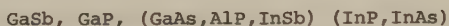
$$e_B^+ = -e_A^+$$

Im Falle $\lambda = 1$ haben wir für III-V die reine homöopolare Bindung ($e_A^+ = -e$) und im Falle $\lambda = 0$ die rein heteropolare Bindung ($e_A^+ = +3e$) vorliegen. Für II-VI-Verbindungen erhalten wir für $\lambda = 2$ die homöopolare Bindung. Neutrale Bindung bedeutet $e_A^+ = 0$. Das ergibt einen Wert $\lambda = \sqrt{3/5} = 0.774$ im Falle III-V und $\lambda = \sqrt{2/6} = 0.577$ für II-VI. Coulson, Redei und Stocker haben für mehrere III-V- und II-VI-Verbindungen die Werte λ und die effektive Ladung e_A^+ berechnet. Für einige uns interessierende Verbindungen sind diese Werte in nachfolgender Tabelle 5.1 eingetragen.

	e_A^+ / e	λ	
AlP	0.46	0.68	III-V
GaP	0.45	0.68	
GaAs	0.46	0.68	
GaSb	0.43	0.69	
InP	0.49	0.68	
InAs	0.49	0.68	
InSb	0.46	0.68	
ZnS	0.47	0.49	II-VI
ZnSe	0.47	0.49	
CdTe	0.47	0.49	
CdSe	0.49	0.48	
ZnTe	0.45	0.49	

Tab. 5.1 Effektive Ladung e_A^+ und Ionizitätsparameter A für einige III-V- und II-VI-Verbindungen

Zunächst einmal wird aus der Tabelle 5.1 deutlich, daß die II-VI-Verbindungen entschieden mehr auf der ionischen Seite ($\chi=0$) liegen als die III-V-Verbindungen. Die Werte für χ liegen auf der ionischen Seite des neutralen Punktes. Auf Grund der Werte für e_A^+/e kann für die $A^{III}B^V$ -Verbindungen folgende Reihenfolge ansteigender Ionizität angegeben:



Hiernach sollten (GaAs, AlP, InSb) und (InP, InAs) den gleichen Ionizitätsgrad haben.

Eine etwas detailliertere Abschätzung gibt Folberth [48].

5.1.3 Die Abschätzungen von Folberth [48]

Mit Hilfe des Paulingschen Resonanzprinzips [52] kann man schließen, daß wegen des ionischen Anteils an der Bindung, die Bindungsenergie der III-V-Verbindungen größer ist als die der entsprechenden isoelektronischen Diamanthalbleiter. Daraus folgt eine größere Breite der verbotenen Zone E_G für $A^{III}B^V$ als für $A^{IV}A^{IV}$ und auch eine größere Elektronenbeweglichkeit.

Wir zerlegen die Bindungsenergie E_B in einen kovalenten und einen heteropolaren Anteil:

$$E_B = E_{\text{cov}} + E_{\text{ion}}$$

Die Abschätzung durch Folberth zeigt

- 1) der ionogene Bindungsanteil E_{ion} nimmt zu in den Reihenfolgen
(AlSb, GaAs, InP) bzw. (GaSb, InAs);
- 2) der kovalente Teil E_{cov} nimmt in derselben Reihenfolge, aber schwächer, ab.

Folglich nimmt die Bindungsenergie in der genannten Reihenfolge zu. Im Widerspruch dazu steht die Tatsache, daß E_G in dieser Reihenfolge abnimmt.

Zur Erklärung dieses Sachverhaltes führt Folberth den Begriff des Modulationsgrades ϵ ein, der auf der Tatsache des Aufbaues der Zinkblendegitter aus verschiedenen Bausteinen beruht. Der Modulationsgrad ϵ soll ein Maß dafür sein, wie stark sich die beiden Potentialmuldenarten beim A^{III} bzw. B^V -Atom in bezug auf ein Leitungselektron unterscheiden.

Es wurde festgestellt [49, 50, 51], daß die Breite der verbotenen Zone E_G unter sonst gleichen Bedingungen mit $|\epsilon|$ anwächst. Der Modulationsgrad ϵ wird weitgehend bestimmt durch die effektive Ladung der Gitterbausteine. Dabei muß neben der Lage der Valenzelektronen auch die der inneren Schalen berücksichtigt werden. Betrachten wir die Dinge zunächst aus dem Aspekt der ionischen Näherung. (Die Bindung wird als ionisch mit einem covalenten Anteil aufgefaßt).

Je kleiner das Kation, umso größer ist seine polarisierende Wirkung auf das Anion; je größer das Anion, um so größer ist die Polarisierung desselben. (Dabei ist in diesem Falle mit Polarisierung eine Verschiebung der Elektronen der inneren Schalen gemeint). Daraus folgt, daß unter sonst gleichen Bedingungen derjenigen Verbindung mit dem größten Anion und dem kleinsten Kation der größere Modulationsgrad ϵ und damit auch das größere E_G zugeschrieben werden muß. Z.B. hat GaAs eine grösseres E_G als InP. Mit Hilfe dieses Modells lassen sich die E_G -Werte für die verschiedenen Verbindungen erklären.

Im folgenden soll die Grundlage für unsere Betrachtungen die covalente Näherung sein. Wenn von Polarisierung die Rede ist, dann ist damit nun immer eine Polarisierung der Elektronenbrücken gemeint.

Die Ladungsdifferenz der Gitterbausteine in $A^{III}B^V$ bewirkt eine Verschiebung der Valenzelektronen in Richtung auf den metallischeren B^V -Partner. Um die Stärke dieser Polarisation für die einzelnen Verbindungen relativ zueinander abzuschätzen, sind folgende Punkte zu berücksichtigen:

- 1.) Da die Valenzelektronen bei den $A^{III}B^V$ -Verbindungen die Tendenz zeigen, sich mehr dem B^V als dem A^{III} -Atom zuzuordnen, wird die Polarisation mit wachsendem E_{ion} zunehmen.
- 2.) Die Polarisation nimmt ab mit wachsendem E_{cov} .
- 3.) Die Polarisation hängt vom Grad der Verschiebbarkeit der Elektronen der einzelnen Gitterbausteine ab.

Die Berücksichtigung dieser Punkte führt Folberth auf den folgenden Ausdruck für die relative Polarisation J :

$$J = \frac{E_{ion}}{E_{cov}} [Z^{\bar{III}} + Z^{\bar{V}}]^{3/2}$$

Z bedeutet dabei die Ordnungszahl der Atome, die am Aufbau des Gitters beteiligt sind.

Tab. 5.2 enthält die von Folberth (4.8) abgeschätzten Werte.

	J
GaSb	56.6
AlSb	38.0
GaP	66.7
GaAs	78.6
InSb	92.5
InP	130.0
InAs	133.5

Tab. 5.2 Werte für die relative Polarisation J einiger III-V-Verbindungen

Zusammenfassend ergeben die Abschätzungen folgende Reihenfolge der III-V-Verbindungen anwachsender Ionizität:

GaSb, GaP, GaAs, InSb, InP, InAs .

6. DISKUSSION

6.1 Vergleich der Ergebnisse für die Diamant- und Zinkblende- halbleiter

Bevor in den folgenden Abschnitten die Gründe für die zum größten Teil unbefriedigenden Ergebnisse der mit Hilfe der KKR-Methode durchgeführten Bandstrukturberechnungen an verschiedenen Diamant- und Zinkblendehalbleitern untersucht werden, sollen an dieser Stelle einige allgemeine Merkmale, die sich aus dem Vergleich der Ergebnisse für die verschiedenen Substanzen ergeben, dargelegt werden. Trotz der Mängel unserer KKR-Berechnungen lassen sich Tendenzen feststellen, die mit den bisherigen Erfahrungen in Übereinstimmung sind.

- 1.) Die Valenzbandstruktur zeigt für alle Diamant- und Zinkblende-
halbleiter große Ähnlichkeit. Das Valenzbandmaximum liegt stets - bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung - im Punkt Γ . Es wird gebildet durch den dreifach-entarteten Term $\Gamma'_{25}(\Gamma_{15})$. In L und X wird das obere Valenzband durch $L'_3(L_3)$ bzw. $X_4(X_5)$ dargestellt. Die Breite der Bänder nimmt innerhalb isoelektronischer Reihen beim Übergang von den Elementen der 4. Gruppe des Periodensystems zu den III-V-Verbindungen ab.

Beispiel:

	<u>Ge</u>	<u>GaAs</u>	<u>InP</u>
Weite des oberen Valenzbandes $L'_3(L_3) - \Gamma'_{25}(\Gamma_{15}) - X_4(X_5)$	2.77eV	1.99eV	1.66eV
Weite des unteren Valenzbandes $L'_2(L_1) - \Gamma_1 - X_1$	3.56eV	1.90eV	1.46eV

Mit den Ergebnissen von C+B [10] stimmen diese Werte qualitativ überein (bis auf 0.3 - 0.5 eV).

- 2.) Bei den Zinkblendehalbleitern befindet sich innerhalb des Valenzbandes eine verbotene Zone. Die Valenzbandaufspaltung X_1-X_3 nimmt innerhalb der isoelektronischen Reihe mit anwachsendem ionischen Bindungsanteil zu.

z.B.:	<u>Ge</u>	<u>GaAs</u>	<u>InP</u>
Valenzbandauf-			
spaltung: X_1-X_3	0eV	4.46eV	5.37eV

Im Hermanschen λ^2 -Gesetz [53] erweist sich die Aufspaltung X_1-X_3 des Leitungsbandes als auch des Valenzbandes als ein direktes Maß für den ionischen Bindungsanteil.

- 3.) In der Reihenfolge Diamant - Si - Ge - α -Sn wird das Valenzband flacher.
- 4.) In bezug auf das berechnete Außenraumpotential V_0 als Nullpunkt liegt das obere Valenzband $\Gamma_{25}'(\Gamma_{15}')-L_3'(L_3)-X_4(X_5)$ bei den III-V-Verbindungen etwas tiefer als bei den zugeordneten isoelektronischen Diamanthalbleitern.
- 5.) Bei allen betrachteten Zinkblendehalbleitern ist die Aufspaltung X_1-X_3 des Leitungsbandes ungefähr gleich, nämlich 0.4 eV $\pm$ 0.1eV.
- 6.) Während das Valenzband beim Übergang von einem Halbleiter zum anderen relativ stabil ist, erweisen sich die Leitungsbänder bei einem solchen Übergang als beweglicher. Insbesondere ist der Leitungsbandterm Γ_2' sehr empfindlich. Die sich aus den Berechnungen von Herman [8, 9] und C+B [10] ergebenden, als auch experimentell bestimmten Werte für

den Übergang $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$ von Diamant, Si, Ge und α -Sn zeigen dies sehr deutlich. An unseren eigenen KKR-Ergebnissen für $\Gamma'_{25}-\Gamma'_2$ an C, Ge, Si, α -Sn (17eV, -1.12eV, 1.6eV, -0.63 eV) läßt sich die Beweglichkeit von Γ'_2 ebenfalls erkennen. Beim Übergang vom Germanium zum Silizium verändert sich neben Γ'_2 der Term L_1 am stärksten.

- 7.) Beim Übergang von den Diamanthalbleitern zu den entsprechenden isoelektronischen III-V-Verbindungen vergrößert sich die Breite der verbotenen Zone. Die Ursache dafür ist die Zunahme der Bindungsenergie E_B in dieser Richtung.

6.2 Zum Potentialansatz der OPW-, PSP- und KKR-Methode

Die Grundstruktur der Valenz- und Leitungsbänder in Festkörpern hängt in erster Linie von den Symmetrieeigenschaften des betrachteten Gittertyps ab. Die große Ähnlichkeit der Bandstrukturen der Diamant- und Zinkblendehalbleiter resultiert aus der Verwandtschaft der beiden Gittertypen. Aus der Kristallsymmetrie folgen z.B. die Entartung der Energiebänder in den einzelnen Gitterpunkten der Brillouin-Zone und deren Aufspaltung beim Übergang von Punkten hoher zu Punkten niedrigerer Symmetrie. Dagegen können die relative Lage der Bänder zueinander, die Breite der verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitungsband, die Lage der Bandkanten in der Brillouin-Zone nicht aus den Symmetrieeigenschaften gefolgert werden. Deren exakte theoretische Erfassung hängt wesentlich von der Güte des den Berechnungen zugrunde liegenden Potentialmodells ab. Je genauer das Potentialmodell der physikalischen Realität entspricht, desto besser wird die berechnete Bandstruktur die experimentellen Daten approximieren.

Ein realistisches Potentialmodell wird am ehesten im Rahmen einer selbstkonsistenten Berechnung erhalten. Da die OPW-Methode dem Potential nicht von vornherein Einschränkungen auferlegt, erscheint sie zur Durchführung solcher selbstkonsistenten Berechnungen am geeignetsten. Bisher ist allerdings eine vollständige selbstkonsistente OPW-Berechnung noch nicht durchgeführt worden. Der maschinelle Rechenaufwand dazu ist sehr hoch. Die OPW-Berechnungen an Ge, Si und α -Sn von Herman [8, 9] beruhen auf einem Kristallpotential, welches im Zuge einer selbstkonsistenten Berechnung erhalten wurde. Allerdings wurden dabei physikalische Näherungen gemacht, die nicht voll gerechtfertigt sind. So wird z.B. das Austauschpotential in der einfachen Slaterschen Näherung berücksichtigt. Ferner wird bei der Durchführung der OPW-Methode immer davon Gebrauch gemacht, daß das Kristallpotential vom Atompotential nicht wesentlich verschieden ist in bezug auf seine Wirkung auf die Rumpffunktionen, d.h. es wird gefordert, daß die Rumpffunktionen Eigenfunktionen des Kristall-Hamiltonoperators zu den atomaren Eigenwerten sein sollen. Eine weitere Näherung ist die Vernachlässigung der Überlappung der Rumpffunktionen in den Matrixelementen der Säkulardeterminante. Auf Grund all dieser Näherungen ist das von Herman verwendete Kristallpotential nicht vollständig selbstkonsistent.

Eine wesentliche Näherung beim PSP-Verfahren liegt ebenfalls darin, daß man verlangt, daß das Kristallpotential auf die Atomfunktionen in deren Definitionsbereich so wirkt wie das Atompotential. Das impliziert Kugelsymmetrie des Potentials in dem Bereich, in dem die Atomfunktionen von Null verschieden sind. Eine weitere Näherung liegt darin, daß die Forderung, daß das Kristallpotential vom Repulsionspotential völlig kompensiert wird, als erfüllt angesehen wird. In der Praxis ist diese Kompensation nicht vollständig.

Die wesentliche Vereinfachung des KKR- (wie des APW-) Poten-

tialmodells liegt in der Annahme eines muffin-tin Potentials

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & \text{für } r = \rho \\ V_0 & \text{sonst} \end{cases}$$

In unseren numerischen Berechnungen wurde ein solches muffin-tin Kristallpotential benutzt, welches aus selbstkonsistenten Atompotentialen überlagert wurde. Diese Atompotentiale wurden von Herman und Skillman [21] aus den Hartree-Fock-Gleichungen berechnet, wobei das Austauschpotential in der Näherung von Slater [54] als gemitteltes Austauschpotential eines freien Elektronen-Gases angenommen wurde. Der konstante Anteil V_0 des Potentials kann als freier Parameter benutzt werden, um eine Anpassung an das Experiment zu erzielen. Im Gegensatz zum Pseudopotentialverfahren dürfen sich beim KKR-Verfahren die kugelsymmetrischen Potentiale nicht überlappen. Der Vorteil der KKR-Methode liegt darin, daß sie nach Annahme eines muffin-tin Potentials für dieses Problem exakte Lösungen liefert.

6.3 Systematik der KKR-Ergebnisse und Anwendungsbereich der KKR-Methode

Das Ziel unserer Arbeit ist es, die Anwendungsmöglichkeit der KKR-Methode auf Diamant- und Zinkblendegitter (III-V-Verbindungen) zu erproben und eine evtl. Grenze ihrer Möglichkeiten zu fixieren. Die Diskussion der berechneten Interbandübergänge in den Diamanthalbleitern Diamant, Ge, Si β und α -Sn und in den Zinkblendehalbleitern AlP, GaSb, GaP, GaAs, InSb, InP und InAs hat gezeigt, daß wir quantitativ befriedigende Ergebnisse nur für die Indiumverbindungen InP und InAs erhalten. Unter den

Diamanthalbleitern ergeben C und α -Sn ein qualitativ befriedigendes Bild. In allen anderen Fällen versagt die KKR-Methode in einigen wesentlichen Punkten. Da die quantitative Genauigkeit einer Bandstrukturberechnung, die von einem adhoc-Potential ausgeht, in erster Linie von der Güte des verwendeten Potentials abhängt, ist die Vermutung naheliegend, daß für die von uns untersuchten Substanzen nur für InP und InAs die Annahme eines muffin-tin-Potentials wirklich gerechtfertigt ist. In den anderen Fällen scheint diese Näherung zu roh zu sein. Betrachten wir die Situation ein wenig eingehender.

Wir hatten im vorigen Kapitel gesehen, daß die Elemente der vierten Gruppe des Periodensystems eine covalente Bindung besitzen. Die Folge für das Potential ist, daß es winkelabhängig wird, wobei die Veränderung des Potentials in Richtung zu den nächsten vier Nachbarn besonders ausgeprägt ist. Eine Winkelabhängigkeit des Potentials kann durch die muffin-tin-Näherung nicht erfaßt werden. Fast 75% der Einheitszelle besitzen ein konstantes Potential V_0 , weil die restlichen 25% ausfüllenden Potentialkugeln nicht überlappen dürfen. Dieser Nachteil der nichtüberlappenden, kugelsymmetrischen Potentiale bei der KKR-Methode zeigt sich beim Ge und Si am deutlichsten. Dagegen wird sowohl beim OPW- als auch beim PSP-Verfahren eine Winkelabhängigkeit des Potentials berücksichtigt. Bei diesen Methoden wird das Kristallpotential in eine Fourierreihe entwickelt:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} v(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (6.1)$$

mit den Fourierkoeffizienten

$$v(\vec{k}) = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (6.2)$$

Ω_0 bedeutet hier das Volumen der Einheitszelle. In den Herman-schen Arbeiten für Diamant [36] und Ge [23] wird deutlich, daß

neben dem Fourierkoeffizienten $v(0,0,0) - v(0,0,0)$ gibt den Mittelwert des Gesamtpotentials an - $v(1,1,1)$ am größten ist. Die Größe von $v(1,1,1)$ ist aber gerade ein Maß für die Berücksichtigung der covalenten Bindung. Im Falle der PSP-Methode ist das leicht einzusehen [55].

Beim Pseudopotentialverfahren entspricht der Formfaktor $V_{111} = :V_3$ dem obigen Fourierkoeffizienten $v(1,1,1)$. Für das Diamantgitter gilt:

$$V_{\langle k \rangle}^{\rightarrow} = V_1 \cos \frac{a}{4} \vec{k} \quad \text{mit} \quad \vec{k} \in \text{Stern von } \frac{\pi}{a}(1,1,1) \quad (6.3)$$

a = Gitterkonstante, V_1 = Anpaßparameter < 0 stets.

Für den von V_{111} herrührenden Potentialanteil gilt:

$$V_{111} \sim \sum_{\vec{k} \in \text{Stern } \frac{\pi}{a}(1,1,1)} \cos \frac{\vec{k} \cdot \vec{r}}{2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (6.4)$$

$\frac{\vec{r}}{2}$ gibt die Lage der Basisatome an, wenn als Nullpunkt die Mitte zwischen den nächsten Nachbarn gewählt wird (Standardursprung). Aus (4) folgt für die (111) Richtung ($\vec{r} = x(1,1,1)$):

$$\begin{aligned} V_{111}(\vec{r}) &\sim 6 \cos \frac{3\pi}{4} \cos \frac{3\pi x}{a} + 18 \cos \frac{\pi}{4} \cos \frac{\pi x}{a} \\ &= 3 \cos \frac{\pi x}{a} - \cos \frac{3\pi x}{a} \quad (\text{Fig. 6.1}) \end{aligned} \quad (6.5)$$

Mit $V_1 < 0$ ergibt sich aus (5)

$$V_{111}(r) = V_1 \left(3 \cos \frac{\pi x}{a} - \cos \frac{3\pi x}{a} \right) \quad (6.6)$$

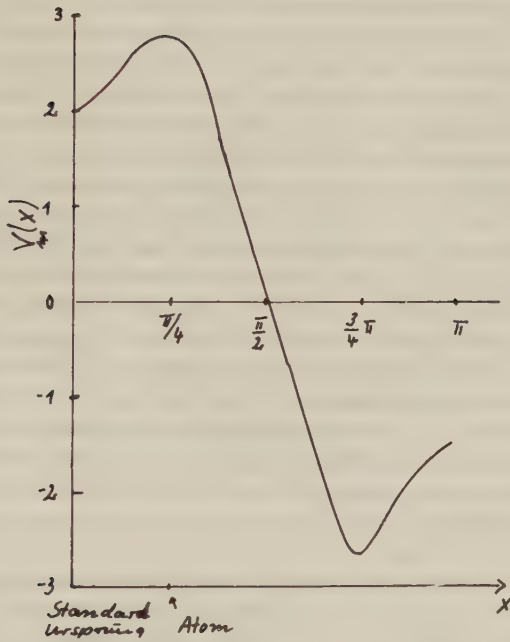


Fig. 6.1

Wegen $V_1 < 0$ wird zwischen zwei nächsten Nachbarn durch V_{111} ein Potentialtopf gebildet, in dem sich die Bindungselektronen "sammeln".

Anschaulich wird die Richtungsabhängigkeit des Potentials in der OPW- und PSP-Methode deutlich darin, daß sich die Potentialanteile der einzelnen Gitterbausteine überlappen.

Die Tatsache, daß die Hermanschen [8, 9] selbstkonsistenten Berechnungen an Ge und Si nicht befriedigend sind und auch erst an das Experiment angepaßt werden mußten, ist auf die in 6.2 aufgeführten Näherungen, wie Slatersche Formel für das Austauschpotential und Ungenauigkeiten in den benutzten Rumpffunktionen zurückzuführen [56]. Ferner wurden in diesen Berechnungen konsequent alle relativistischen Effekte vernachlässigt. Eine Verbesserung der Näherungen, insbesondere eine genaue Bestimmung des Austauschterms und die Benutzung exakter Rumpffunktionen, müßten auch ohne Anpassung befriedigende Ergebnisse mit der OPW-Methode liefern. Das den Berechnungen von Herman zugrunde liegende Kristallpotential würde dann der Realität mehr entsprechen. Die Konsequenz daraus wäre eine genauere Bestimmung des Fourierkoeffizienten V_{111} und damit eine bessere Erfassung der Winkelabhängigkeit des Potentials. Die numerische Durchführung dieser Verbesserung würde allerdings den erforderlichen Rechenaufwand unverhältnismäßig stark erhöhen. Bei den Hermanschen Anpassungen muß stets mindestens der Koeffizient V_{111} korrigiert werden, um die benutzten Näherungen auszugleichen.

Die Tatsache, daß beim grauen Zinn die muffin-tin Näherung zu qualitativ vernünftigen Ergebnissen führt, führen wir auf den schon teilweise metallischen Charakter des α -Sn zurück.

Beim Übergang von den Elementhalbleitern zu den Zinkblende-
halbleitern tritt zu dem kovalenten Bindungsanteil ein hetero-
polarer hinzu. Pauschal gesehen ist für die II-VI-Verbindungen
dieser ionische Anteil größer als für die III-V-Verbindungen.
Ferner stellten wir fest (Kap. 5), daß unter den III-V-Ver-
bindungen die zwei Indiumverbindungen InAs und InP die größte
Polarität, d.h. den bei weitem größten Ionizitätsgrad auf-
weisen. Gerade für diese Verbindungen erhalten wir mit KKR
sehr gute Ergebnisse. Es liegt daher der Schluß nahe, daß je

größer der heteropolare Anteil an der Bindung ist, umso besser die Bandstruktur mit Hilfe der KKR-Methode wiedergegeben wird. Anders ausgedrückt: die Güte der Bandstrukturberechnungen an kubischen Diamant- und Zinkblendegittern hängt sehr entscheidend vom Ionizitätsgrad der Bindung ab, d.h. die muffin-tin-Näherung wird mit ansteigendem heteropolaren und abnehmendem covalenten Bindungsanteil immer besser. Durch Verschiebung des Schwerpunktes einer Elektronenbrücke zum metallischeren Partner in $A^{III}B^V$ wird die Elektronenverteilung um die einzelnen Gitterbausteine immer radialsymmetrischer. Die II-VI-Verbindungen besitzen gegenüber den III-V-Verbindungen einen höheren Ionizitätsgrad der Bindung. Die an einigen II-VI-Verbindungen durchgeführten KKR-Berechnungen von Eckelt, Madelung und Treusch [6, 7] liefern sehr gute Ergebnisse. Das ist in Übereinstimmung mit unserer Folgerung, daß eine erfolgreiche Anwendung der KKR-Methode auf die kubischen Diamant- und Zinkblendehalbleiter von der Stärke des ionischen Anteils der Bindung in diesen Substanzen abhängt. Für alle von uns untersuchten Substanzen, mit Ausnahme von InAs und InP ist der Ionizitätsgrad der Bindung nicht groß genug, um mit einer muffin-tin-Näherung des Potentials eine erfolgreiche Bandstrukturberechnung durchführen zu können. Der einzige Anpaßparameter V_0 reicht nicht aus, um die Mängel einer solchen Näherung auszugleichen. Die Güte der von uns berechneten Bandübergänge nimmt in der in Kap. 5 festgestellten Reihenfolge der Ionizität der III-V-Verbindungen GaSb, GaP, GaAs, InSb, InP, InAs zu.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die APW-Methode bei der Anwendung auf Germanium [12] ebenso versagt wie die KKR-Methode. Da die APW-Methode ebenfalls auf der muffin-tin-Näherung basiert, ist ihr Versagen beim Germanium nach unseren Ausführungen verständlich. Nur im Falle von InP und InAs ist der Ionizitätsgrad der Bindung so groß - die Elektronenverteilung also genügend radialsymmetrisch - daß die muffin-tin-Näherung zu Ergeb-

nissen führt, die in quantitativ guter Übereinstimmung (bis auf 0.1 - 0.2 eV) mit dem Experiment sind. In diesen Fällen ist eine Veränderung von höchstens 10% der berechneten V_0 nötig, um die optimale Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erzielen.

Um die KKR-Methode mit Erfolg auf die Diamanthalbleiter und die von uns betrachteten Galliumverbindungen anwenden zu können, ist eine Modifikation der Methode erforderlich, wobei in erster Linie das Problem eines allgemeineren Ansatzes für das Potential untersucht werden muß. Entsprechende Verallgemeinerungen wurden von Williams [57] und Bross [58] vorgeschlagen. Ob sich diese aber mit vernünftigem Aufwand numerisch durchführen lassen, muß sich erst noch zeigen.

Herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr. O. Madelung, der diese Arbeit ermöglichte und durch sein Interesse förderte. Ferner danke ich Herrn Dr. J. Treusch für viele Anregungen und klärende Diskussionen. Den Herren des Rechenzentrums danke ich für ihr stets freundliches Entgegenkommen.

Literatur

- | 1 | W.Kohn and N.Rostoker: Phys.Rev. 94, 1111 (1954)
- | 2 | B.Segall: Phys.Rev. 124, 1797 (1961)
- | 3 | F.S.Ham: Phys.Rev. 128, 82 (1962)
- | 4 | B.Segall: Phys.Rev. 125, 109 (1962)
- | 5 | R.Sandrock and J.Treusch: phys.stat.sol. 16, 487 (1966)
- | 6 | P.Eckelt, O.Madelung, J.Treusch: Phys.Rev.Letters 18,
656 (1967)
- | 7 | P.Eckelt: phys.stat.sol. 23, 307 (1967)
- | 8 | F.Herman, R.L.Kortum, C.D.Kuglin, R.A.Short: Quantum
Theory of Atoms, Molecules and the Solid
State, Academic Press, New York (1966)
- | 9 | F.Herman, R.L.Kortum, C.D.Kuglin: Proceedings of the
International Conference on the Physics of
Semiconductors, Kyoto, 1966
- | 10 | M.L.Cohen and T.K.Bergstresser: Phys.Rev. 141, 789 (1966)
- | 11 | U.Röbler: Dissertation, Marburg (1965)
- | 12 | D.R.Wiff: (unpublished)
- | 13 | W.Döhring und V.Zehler: Ann. d. Physik 13, 216 (1953)
- | 14 | R.Sandrock: Dissertation, Marburg (1965)
- | 15 | J.Treusch: Dissertation, Marburg (1965)
- | 16 | J.Treusch: Diplomarbeit, Marburg (1963)
- | 17 | R.H.Parmenter: Phys.Rev. 100, 573 (1955)
- | 18 | F.S.Ham and B.Segall: Phys.Rev. 124, 1786 (1961)
- | 19 | E.V.Condon, G.H.Shortley: The Theory of Atomic Structure,
p. 175, Cambridge Univ. Press,
Cambridge (1951)

- |20| D.G.Bell: Rev.of Mod.Physics 26, 311 (1954)
- |21| F.Herman and S.Skillman: Atomic Structure Calculations
Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs
New Jersey (1963)
- |22| K.Rottmann: Mathematische Formelsammlung, p. 104
Bibliographisches Institut Mannheim (1960)
- |23| F.Herman and J.Callaway: Phys.Rev. 89, 518 (1953)
- |24| F.Herman: Phys.Rev. 93, 1214 (1954)
- |25| D.Brust, J.C.Phillips, F.Bassani: Phys.Rev.Letters 9,
94 (1962)
- |26| D.Brust, M.L.Chen, J.C.Phillips: Phys.Rev.Letters 9,
389 (1962)
- |27| F.Bassani and D.Brust: Phys.Rev. 131, 1524 (1963)
- |28| D.Brust: Phys.Rev. 134, A1337 (1964)
- |29| T.O.Woodruff, Phys.Rev. 103, 1159 (1956)
- |30| B.Segall: J.Phys.Chem.Solids 8, 371 (1959)
- |31| J.C.Phillips: Solid State Physics 18, 56 (1966)
- |32| F.Herman: Physica 20, 801 (1954)
- |33| F.Herman: Proc.Intern.Conference of Semiconductor Physics,
Prague (1960)
- |34| M.Cardona and F.H.Pollak: Phys.Rev. 142, 530 (1960)
- |35| B.Segall (private Mitteilung)
- |36| F.Herman: Phys.Rev. 88, 1210 (1952)
- |37| R.Keown: Phys.Rev. 150, 568 (1966)
- |38| W.Saslow, T.K.Bergstresser and M.L.Cohen: Phys.Rev.Letters
16, 354 (1966)
- |39| L.Kleinman and J.C.Phillips: Phys.Rev. 116, 880 (1959)

- [40] S.Groves and W. Paul: Proc. Intern.Conf.Semiconductor
Physics, p. 41, Paris (1964)
- [41] F.Bassani and L.Liu: Phys.Rev. 132, 2047 (1963)
- [42] M.Cardona and Greenaway: Phys.Rev. 125, 1291 (1962)
- [43] O.Madelung: Physics of III-V-Compounds, Wiley and Sons,
Inc., New York, London, Sidney (1964)
- [44] F.H.Pollak, C.W.Higginbotham and M.Cardona: Proc.Conf.
Kyoto, p.20 (1966)
- [45] Grimmeis, Kischio und Rabenau: J.Phys.Chem.Solids, 16
302 (1960)
- [46] F.Bassani and M.Yoshimine: Phys.Rev. 130, 20 (1963)
- [47] C.A.Coulsen, L.B.Redei and D.Stocker: Proc.Roy.Soc.
270, 357 (1962)
- [48] O.G.Folberth: Z.Naturforschung 13a, 856 (1958)
- [49] B.Seraphin: Z.Naturforschung 9a, 450 (1954)
- [50] A.J.Gubanov: Zh.Tekhn.Fiz. 26, 2170 (1966)
- [51] J.Adavi: Phys.Rev. 105, 789 (1957)
- [52] L.Pauling: Die Natur der chemischen Bindung, Verlag
Chemie (1962)
- [53] F.Herman: J.of Electronics 1, 103 (1955)
- [54] J.C.Slater: Quantum Theory of Atomic Structure Calculations,
Prentice Hall Inc., New York 1960, Bd. 2, Kap.12
- [55] H.W.Streitwolf; Phys.Stat.Sol. 2, 1595 (1962)
- [56] J.Treusch: Festkörperprobleme
- [57] A.R.Williams: Thesis, Havard University, Cambridge, Mass.
- [58] H.Bross und K.H.Anthony: Phys.Stat.Sol. 22, 667 (1967)

Lebenslauf

Am 10. 2. 1939 wurde ich als erstes Kind des Bankbeamten Josef Mertens und seiner Ehefrau Maria geb. Kemner in Essen/Ruhr geboren. Dort besuchte ich von Ostern 1946 bis Ostern 1950 die Volksschule und von 1950 bis Ostern 1956 das Leibniz-Gymnasium. Von Ostern 1956 bis Februar 1959 besuchte ich die Hindenburg-Schule in Oldenburg und legte am 25. 2. 1959 dort die Reifeprüfung ab. Von April 1959 bis März 1960 leistete ich meine einjährige Wehrdienstzeit ab. Ab Mai 1960 studierte ich in Marburg Physik und bestand am 2. November 1962 die Vordiplomprüfung und am 11. November 1965 die Diplomprüfung. Die folgenden Jahre waren der Arbeit an der vorliegenden Dissertation gewidmet.

